UNIVERSITY OF
LIBRARY
60

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 168 | Januar 1960 | Heft 1

INHALT

Originalarbeiten

Stauff, Joachim (Frankfurt a. M.), Grenzen und Aufgaben der Kolloidchemie (mit 2 Schemata und 1 Tabelle) 1

Aus dem Laboratorium für Physik und Chemie der Grenzflächen, Kirchheim-Bolanden, Pfalz

Bischoff, Edelbert, Über das Grenzflächenverhalten pulverförmiger Festkörper in Flüssigkeiten. Untersuchungen an Alkalihalogeniden in organischen Flüssigkeiten mit Alkylaminen als grenzflächenaktiven Zusätzen (mit 10 Abbildungen in 73 Einzeldarstellungen und 6 Tabellen) 8

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften Sofia (Bulgarien)

Scheludko, A. und *D. Exerowa*, Über den elektrostatischen und *van der Waals*schen zusätzlichen Druck in wässerigen Schaumfilmen (mit 4 Abbildungen) 24

From Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

Yōichi, Ishida, Studies on Dielectric Behavior of High Polymers (with 20 figures) 29

Hess, Kurt (Hannover), *Ernst Gütter* und *Hans Mahl* (Oberkochen), Die elektronenmikroskopische Darstellung der großen Längsperiode bei Perlon und ihre Beziehungen zur Kollagenstruktur (mit 13 Abbildungen in 28 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen). 37

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 50 Abbildungen in 128 Einzeldarstellungen, 2 Schemata und 15 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

European Research Associates, S. A., 95 rue Gatti de Gamond, Bruxelles 18 (Belgique)

Oth, Jean F. M., Etudes sur les fibres naturelles et de synthèse. IV. Propriétés des fibres de collagène: Enthalpie de mélange du collagène amorphe sec avec l'eau (avec 5 figures et 5 tableaux) 49

Wissenschaftliche Kurzberichte

Yamaguchi, S. (Tokyo, Japan), Beitrag zur magnetischen Rosttheorie von Ackermann (mit 2 Abbildungen) 56

Patentbericht

Waeser, B. (Elmshorn b. Hamburg), Polymerisationsinitiatoren 57

Buchbesprechungen 64

Zur Besprechung eingegangene Bücher 66

Referate 66

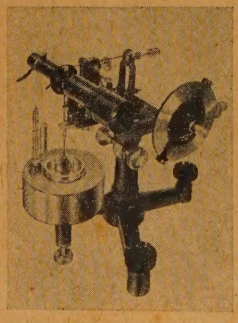
Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89-95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2-3)

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51-54

Angebote erbeten an:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt · Holzhofallee 35



KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39
Gertigstraße 31

Interfacial Tensiometer nach Lecomte du Noüy zum Messen der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen von Flüssigkeiten

Marburger Diskussionstagungen

Herausgegeben von
Prof. Dr. F. H. Müller - Marburg/Lahn

Band 1: **Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen**

1. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 16.–17. 5. 1950 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 120)*
IV, 198 Seiten mit 162 Abb. 1951. Vergriffen

Band 2: **Das Relaxationsverhalten der Materie**
2. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 2.–4. 10. 1953 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 134)*
IV, 224 Seiten mit 122 Abb. 1953. Kart. DM 24,—

Band 3: **Abhängigkeit der Eigenschaften Hochpolymerer von der Vorgeschichte des Materials**

3. Diskussionstagung gehalten zu Bad Nauheim vom 22.–23. 4. 1958 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 165)*
IV, 142 Seiten mit 149 Abbildungen. 1959. Kart. DM 20,—

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag Darmstadt

Diesem Heft liegt ein Prospekt des **Theodor Steinkopff Verlages, Dresden–Leipzig,** bei. Wir bitten unsere Leser um Beachtung.

66 50819

QD571
K92
v.168-170

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 168 Januar 1960 Heft 1

Grenzen und Aufgaben der Kolloidchemie

Von Joachim Stauff (Frankfurt a. M.)

Mit 2 Schemata und 1 Tabelle

(Eingegangen am 10. November 1959)

Das Beispiel der *makromolekularen Chemie* zeigt in eindrucksvoller Weise, welchen Wert eine begrifflich einleuchtende Bezeichnung für die Ordnung und Beherrschung eines wissenschaftlichen Gebietes besitzt. Unter einem Makromolekül kann sich jeder etwas vorstellen, da es an die besonders dem Chemiker geläufige Vorstellung des Moleküls anknüpft. So ist es leicht, alles, was mit diesen Substanzen zusammenhängt, unter dem Gesichtspunkt der besonderen Substanzeigenschaft einzuordnen.

Die *Kolloidchemie* oder allgemeiner *Kolloidwissenschaft* hat nicht das Glück, bei der Bezeichnung ihres Wissensgebietes einen Namen oder Begriff verwenden zu können, aus dessen Anschaulichkeit sich von selbst die Abgrenzung und Ordnung des Gebietes ergibt. Es ist im Gegenteil ein ausgesprochenes Unbehagen zu verspüren, wenn man vor die Aufgabe gestellt wird, zu erklären oder zu erläutern, was denn Kolloidchemie eigentlich sei und was mit dem Wort „*Kolloid*" ausgedrückt werden soll. Irgendwie scheint mit den Begriffen im Bereich der Kolloidwissenschaft eine gewisse Unsicherheit verbunden zu sein, die vielerorts dazu geführt hat, ihnen nur einen bedingten Aussagewert zuzuschreiben. Hieran mögen einerseits die Gegenstände unserer Betrachtung – nämlich die kolloiden Systeme selbst – andererseits aber die historische Entwicklung schuld sein. Die Anschauungen über das Wesen der Kolloide änderten sich mehrmals im Laufe der Zeit. Der Begriff „kolloid = leimartig" ist zwar anschaulich begreifbar, trifft aber nicht den Kern, sondern bezeichnet nur einen Teil der Eigenschaften der Systeme, die wir heute als kolloid ansehen. Doch ist daran wohl nichts zu ändern. Weitere Unsicherheiten entstanden, als neuere Anschauungen ältere Erkenntnisse überwucherten, ohne auf sie Rücksicht zu nehmen, wobei wahrscheinlich soziologische Mechanismen der Meinungsbildung, die durch die weithin sichtbaren Erfolge der makromolekülaren Chemie ausgelöst wurden, eine Rolle spielten. Dies mag zum großen Teil auf ungenügende Unterrichtung zurückzuführen sein, vielleicht auch darauf, daß die Beschäftigung mit den Grundlagen eines Wissensgebietes zu etwas führt, woran man nicht gerne rüttelt.

Es gibt jedoch keine Wissenschaft oder auch nur Teilgebiete einer Wissenschaft, die sich ersparen kann, über ihre fundamentalen Begriffe von Zeit zu Zeit nachzudenken und sie neu zu formulieren. Wenn sie sich einigermaßen ernst nimmt, muß sie diese Formulierungen dem Stand der zeitgemäßen Erkenntnis anpassen und ihre Zweckmäßigkeit diskutieren. Ebenso wie wir unser Weltbild im großen dauernd entsprechend neueren Erkenntnissen korrigieren müssen, ist es notwendig, das gleiche für ein engbegrenztes Wissensgebiet zu tun. Im Rahmen des größeren Gebietes ist für Ordnung und Übersehbarkeit des kleineren zu sorgen; es müssen – vielfach neue – Begriffe so gut gefaßt werden, daß sie auch gut lehrbar sind. In immer neuen Bemühungen sollte versucht werden, immer bessere Klarheit zu schaffen, damit es auch denen, die es lernen sollen, hinreichend klar gemacht werden kann.

Wie steht es nun mit dem Begriff „*kolloid*"? Das Adjektiv „kolloid" bezeichnet eine Eigenschaft der Materie; „kolloider Zustand" ist seit langer Zeit eine treffende Definition (*Wo. Ostwald, von Weimarn*) für einen allgemein möglichen Zustand der Materie. Gebraucht man „Kolloid" als Substantiv, so sollte es wohl eine Substanz bezeichnen, die sich im kolloiden Zustand befindet. Im Sprachgebrauch wird das jedoch im allgemeinen nicht beachtet. Schwerwiegender ist, daß sich mit dem Begriff „kolloid" nicht gleichzeitig Anschauliches und Treffendes verbinden läßt. Wie allgemein in solchen Fällen, bleibt dann nichts anderes übrig, als ihn durch *Definition* festzulegen.

Ein *erster Vorschlag* geht nun dahin, den

Begriff „kolloider Zustand" oder „kolloides System" so exakt wie möglich und entsprechend unseren heutigen Kenntnissen und Einsichten zu definieren. Es sei daher vorgeschlagen, den Begriff „Kolloid" in *erster Linie* als *Eigenschaft* anzusehen. In *zweiter Linie* soll es einen *Zustand* – und nicht eine Substanz – charakterisieren. Benutzt man es dennoch als *Substantiv*, so soll es eine *Substanz* bezeichnen, die sich im *kolloiden Zustand* befindet.

Hier beginnen die ersten Schwierigkeiten; es fragt sich nämlich, ob das Substantiv auch Substanzen bezeichnen soll, die sich zwar nicht ausschließlich, aber unter geeigneten Umständen im kolloiden Zustand befinden können. Sind Makromoleküle in reinem Zustand Kolloide? Oder nicht etwa erst, wenn sie aus dem reinen in den kolloiden Zustand übergegangen sind? Sind etwa Seifen in kristallisiertem Zustand Kolloide? Sind sie es nicht erst, wenn ihre Moleküle sich in wäßrigen Medien zu Assoziaten zusammenschließen? Es wäre wohl zweckmäßig, den Ausdruck „Kolloid" als Substantiv der Substanz in kolloidem Zustand vorzubehalten. (Allenfalls können solche Substanzen, die von sich aus in den kolloiden Zustand ohne äußeres Zutun übergehen – also Makromoleküle und Assoziationskolloide – als *„kolloide Stoffe"* oder *kolloide Substanzen* bezeichnet werden.)

Wie sind nun *kolloide Systeme* zu definieren? Hier genügt eine rein sprachliche Begriffsbildung nicht mehr, hier müssen physikalisch-chemische und morphologische Vorstellungen weiterhelfen. Am Anfang der Definition muß der Satz von *Wolfgang Ostwald* stehen: *„Kolloide Systeme sind disperse Systeme"*. Ein solches System verlangt automatisch das Vorhandensein von

1. einem Dispersionsmittel zur Einbettung,
2. einer Substanz, die darin dispergiert ist.

Das System kann bekanntermaßen kohärent oder inkohärent sein, mit anderen Worten dem Typus des *Gels* oder des *Sols* angehören. Dispersionsmittel und dispergierte Substanz können aus einer oder mehreren Komponenten bestehen. Nun kommen jedoch disperse Systeme so allgemein in der Natur vor, daß wir sie überhaupt nicht mehr als solche wahrnehmen. Bei näherer Betrachtung ist es jedoch nicht schwer, zu entdecken, daß die wirklich materielle Welt, die uns umgibt und einschließt, aus dispersen Systemen besteht. Kaum jemand hat so oft darauf hingewiesen wie *Wolfgang Ostwald*, leider wird es aber immer wieder vergessen.

Wodurch zeichnen sich nun kolloide Systeme innerhalb der dispersen Systeme aus? Die übliche Anwort lautet: „Durch die besondere Dimension ihrer dispergierten Substanz". Kann aber eine Dimension in einer Reihe von allen möglichen Dimensionen überhaupt etwas Auszeichnendes und Hervorhebendes sein? Im allgemeinen doch nur, wenn sie den menschlichen Maßen und Sinneswahrnehmungen besonders gut liegt. Im besonderen hingegen nur dann, wenn sie durch eine Übereinkunft festgelegt wird. Bekanntlich werden solche Systeme als kolloid bezeichnet, in denen die dispergierte Substanz größer als 1 und kleiner als etwa 200 mμ ist. Die Begrenzung wurde zu einer Zeit ausgesprochen, wo bestimmte, dem damaligen Stand der Experimentiertechnik entsprechende Beobachtungsinstrumente eine solche Abgrenzung als sinnvoll erscheinen ließen. Das waren die *feinsten Membranen* (*Ultrafilter*) für die untere Grenze und das *Ultramikroskop* (physikalisch genauer: Die *Dunkelfeldbeleuchtung* im Mikroskop) für die obere Grenze. Heute besitzen wir in den modernen Hilfsmitteln – z. B. im *Elektronenmikroskop* – Instrumente, die sowohl kleinere als auch größere Dimensionen dieser Begrenzung erkennen lassen, ohne daß ein besonderer Einschnitt zu bemerken wäre. Die Schwierigkeiten treten besonders kraß hervor, wenn es sich um Gele handelt, oder um Makromoleküle, deren Dimension in einer Richtung die untere, in der anderen die obere Grenze überschreiten. Wo soll der *Maßstab* angelegt werden?

Ein anderer Versuch benutzt zur Kennzeichnung die *spezifische Grenzfläche* (m. a. W. das Verhältnis Grenzfläche zu Volumen eines Körpers) als ordnenden Maßstab. Notwendigerweise müssen alle dispersen Systeme eine große spezifische Grenzfläche besitzen, doch sind leider nicht alle Systeme mit großer spezifischer Grenzfläche auch disperse Systeme, wie z. B. ein sehr großer Film oder ein sehr langer Faden. *Wo. Ostwald* führte daher eine neue Klasse ein: Die *difformen Systeme*. Wollte man sie berücksichtigen, müßten die Voraussetzungen für das Vorliegen eines kolloiden Systems dahingehend erweitert werden, daß es auch aus einem difformen System bestehen kann. Obwohl dadurch eine Unklarheit entsteht, ist das weniger entscheidend als die Schwierigkeiten, in die man mit dem Begriff *„Grenzfläche"* kommt, wenn die aneinander grenzenden Stoffe sehr kleine Krümmungsradien besitzen. Wo etwa ist der geometrische Ort

der Grenzfläche, wenn sich die Ausdehnung des betrachteten Körpers molekularen Dimensionen nähert? Zwar geht der Begriff „*Grenzschicht*" noch etwas weiter, doch entstehen auch hier Schwierigkeiten, wenn etwa Begriffe wie *Grenzflächenspannung* verwendet werden, da diese eine Grenzschicht voraussetzen, deren Dicke vernachlässigbar klein gegen den Krümmungsradius ist. Gerade das ist bei dispersen Systemen immer der Fall! Wenn man aber die geläufigen physikalischen Beziehungen nicht mehr verwenden kann und das Merkmal, was das kolloide System kennzeichnen soll, selbst fragwürdig wird und zudem durch die Existenz difformer Systeme Mehrdeutigkeiten auftreten, wie soll dann die spezifische Grenzfläche als Ordnungsprinzip funktionieren können?

Dann sind schon Angaben wie die *Staudingers* – von ihm für Molekülkolloide (*Makromoleküle*) formuliert (1), aber ohne weiteres auf alle Kolloide zu erweitern –, daß die dispergierte Substanz etwa 10^3–10^9 Atome besitzen müsse, insofern sinnvoller, als das die Aussage eines großen Erfahrungsschatzes ist.

Da jedoch Ordnungsprinzipien erst dann allgemein befriedigen, wenn sie sich aus einer umfassenden Ordnung sinnvoll und eindeutig ergeben, und das bei den bisherigen Versuchen wohl nicht so recht zutrifft, soll eine *andere Definition* disperser und kolloider Systeme zur Diskussion gestellt werden, die sich aus der *Theorie der Mischungen* ergibt.

Alle materiellen Mischungen aus zwei strukturell verschiedenen Bestandteilen (z. B. Molekülen), deren kleinste in der Mischung vorkommende selbständige (kinetische) Einheiten, die Volumen V_1 und V_2, besitzen, kann man durch das nachfolgende Schema beschreiben:

$$1 < \frac{V_2}{V_1} < \infty .$$

$V_2/V_1 = 1$ kennzeichnet eine *homogene Mischung* (im Sinne klassischer Thermodynamik). Wenn keine Wechselwirkungen zwischen den Bestandteilen 1 und 2 auftreten, nennt man sie ideale Mischung.

$V_2/V_1 = \infty$ kennzeichnet ein *heterogenes aus zwei Phasen bestehendes System*, ∞ bedeutet hier nur eine im Vergleich zu V_1 sehr große Zahl.

$1 < V_2/V_1 < \infty$ kennzeichnet ein *beliebiges disperses System zwischen homogener Mischung und heterogenem System.*

Die Substanzen 1 und 2 sind im allgemeinen nicht gleich. 1 als die mit den kleinsten Einheiten soll als Dispersionsmittel, 2 als dispergierte Substanz bezeichnet werden. 1 und 2 können *chemisch* aus der gleichen Substanz – also aus einer Komponente – bestehen, müssen sich aber zumindesten in verschiedenen Aggregatzuständen befinden (Beispiele: Wasser–Wasserdampf, Eis–Wasser, Kristallite einer Modifikation, dispergiert in einer amorphen Form des gleichen Stoffes). Wenn das nicht der Fall ist und eine *reine* Substanz und keine Mischung vorliegt, sollte das System nicht als disperses bzw. kolloides System angesehen werden.

Diese *Definition des dispersen Systems* liefert auch die notwendige Voraussetzung für die *Definition des kolloiden Zustandes*, die die Voraussetzung der großen spezifischen Grenzfläche einschließt, wie leicht einzusehen ist. Doch ist die Forderung des Vorliegens eines dispersen Systems für die Charakterisierung des kolloiden Systems noch nicht hinreichend. Eine Zuckerlösung ($V_2/V_1 > 1$!) ist ebenso wenig ein kolloides System wie 20 Kieselsteine, die sich in einem Topf mit Wasser befinden ($V_2/V_1 < \infty$!).

Es sind also noch *weitere Kennzeichnungen* nötig. Zunächst die *obere Abgrenzung*. Was unterscheidet das kolloide System von einer grobdispersen Verteilung? Doch wohl am auffälligsten die mit der Zuckerlösung gemeinsame Eigenschaft, daß man es wie jede Mischung in verschiedenen Konzentrationen herstellen kann. – Eine Emulsion kann man verdünnen, eine Proteinlösung konzentrieren, ein Gel kann quellen oder schrumpfen. Hierbei ändert sich außer der Zusammensetzung eine wichtige Zustandsgröße des Systems, nämlich diejenige, die seinen Ordnungsgrad beschreibt und die in der Thermodynamik als Entropie, in diesem Spezialfall als Mischungsentropie ΔS bezeichnet wird. Wenn kolloide Systeme Mischungen mit variabler Zusammensetzung sind, müssen sie notgedrungen eine Mischungsentropie besitzen, die merklich von 0 verschieden ist. Wenn S_{01} die Entropie der reinen Komponente 1 (Dispersionsmittel) und S_1 ihre partielle molare Entropie in der Mischung ist, so ist die Mischungsentropie durch die Gleichung

$$\Delta S_1 = S_1 - S_{01}$$

definiert. Die Forderung $\Delta S_1 > 0$ besagt, daß sich beim Zusammengeben von 1 und 2 ein Zustand einstellt, dessen Ordnung durch die Verteilung beider Substanzen auf ein größeres gemeinsames Volumen kleiner geworden ist bzw. daß ihre Unordnung größer geworden ist. (In gleicher Weise ist für die dispergierte Substanz: $\Delta S_2 > 0$.) Wenn auf

die im Wasser befindlichen Kieselsteine weiteres Wasser gegossen wird, ändert sich S_1 praktisch überhaupt nicht. Das gleiche gilt für einen Film oder einen Faden oder ein starres Netzwerk bzw. einen starren Porenkörper in Berührung mit einer Flüssigkeit, wie leicht einzusehen ist.

Damit hat man die Möglichkeit zur Abgrenzung nach *oben* zum grobdispersen System. Wenn ΔS_1 unmerklich klein und belanglos oder vernachlässigbar wird, gelten die Gesetzmäßigkeiten des Zweiphasensystems, vorausgesetzt, daß die spezifische Grenzfläche klein genug ist. Es bietet sich aber auch die Möglichkeit der Abgrenzung zu einem difformen System, also einem solchen mit großer spezifischer Grenzfläche, wie aus den nachfolgenden Schemata ohne weitere Erläuterung hervorgeht.

Kohärentes System

Reiner Stoff, (Xerogel)	*Quellbares Gel*
$V_2/V_1 \simeq \infty\,, \quad \Delta S_1 = 0$	$1 < V_2/V_1 \leqq \infty$ $\Delta S_1 > 0$
Starres Gel, Porenkörper	
$V_2/V_1 \leqq \infty$ $\Delta_1 S = 0$	

Inkohärentes System

Reiner kompakter Stoff, grobdisperses System	*Kolloides System*	*Homogene Mischung*
$V_2/V_1 \simeq \infty\,, \quad \Delta S_1 = 0$	$1 < V_2/V_1 < \infty$ $\Delta S_1 > 0$	$V_2/V_1 \geqq 1$ $\Delta S_1 > 0$
Difformes System		
$V_2/V_1 \leqq \infty\,, \quad \Delta S_1 = 0$ $N = j$ $Z = 1$	$N = jZ$ $j \gg 1,\ Z \gg 1$	$N = Z$ $j = 1$

Die Grenzen zur kompakten Materie und zu solcher mit großer Grenzfläche sind für inkohärente und kohärente Systeme gleich. Aus dem Schema geht hervor, daß die Bedingung $V_2/V_1 < \infty$ noch nicht genügt, denn Gele, deren Gerüstvolumen (V_2) aus sehr vielen Bausteineinheiten bestehen kann, können der Bedingung $V_2/V_1 = \infty$ nahe kommen. Erst $\Delta S_1 > 0$ unterscheidet ein quellbares Gel vom starren Porenkörper. Die gestrichelten Linien deuten an, daß die Grenzen nicht scharf sind.

Wie sind nun die Abgrenzungsmöglichkeiten nach *unten*? Zunächst ist zu beachten, daß kohärente Systeme keine untere Grenze besitzen, es sei denn, sie gehen durch Auflösung in ein inkohärentes System über; für sie genügen daher die beiden bisher genannten Kriterien. Die Diskussion der unteren Grenze kann daher auf inkohärente Systeme beschränkt werden.

Nun läßt sich jedes inkohärente disperse System durch eine triviale Beziehung kennzeichnen. Sie lautet

$$N = j \cdot Z\,,$$

worin N bei Dispersionskolloiden die Zahl der Einzelmoleküle, Z die Zahl der Partikeln und j die Zahl der Einzelmoleküle je Partikel bedeutet; bei Makromolekülen ist N die Zahl der Grundmole (Monomeren), Z die Zahl der Makromoleküle und j die Zahl der Monomeren je Molekül (u. U. = Polymerisationsgrad). Nun muß im Grenzfall für Mehrphasensysteme $Z = 1$ und $N = j$ sein (z. B. Benzol–Wasser in zwei Schichten) sowie für homogene niedermolekulare Mischungen $j = 1$ und $N = Z$ (Zuckerlösung), so daß für kolloide Systeme folgt:

$$j \gg 1\,, \quad Z \gg 1\,.$$

Es ist wohl einleuchtend, daß das Zeichen $\gg$ verwendet wird, denn Aggregate aus vier Molekülen, Polymerisate aus zehn Monomeren oder ein Polypeptid aus zwölf Aminosäuren werden allgemein wohl noch nicht als kolloid bezeichnet[1]). Ebensowenig wie zwanzig Kieselsteine in Wasser ein kolloides System sind.

Mit Hilfe dieser Bedingungen läßt sich nun das Gebiet der kolloiden Systeme begrifflich klar abgrenzen und eine rationelle Beschreibung ihrer Eigenschaften aufbauen. Insbesondere gibt es bei der Thermodynamik keine grundsätzlichen Schwierigkeiten mehr, besonders wenn statistische Methoden hinzugezogen werden. [Beispielsweise liefert uns die statistische Theorie der Mischungen ohne weiteres die Abhängigkeit der Größe ΔS_1 von j und Z (2)].

Nun enthält die Vorschrift $\gg$ zwar keine qualitative, doch eine quantitative Unbestimmtheit, indem sie dem Beobachter oder Beurteiler überläßt, wann er die Vorschrift als gültig oder nicht gültig ansehen will. Es läßt sich nicht vermeiden, daß an

[1]) Das kommt auch in der Definition *Staudingers* zum Ausdruck, vgl. oben.

dieser Stelle subjektive Faktoren mit ihrem ganzen Gewicht mitbestimmend werden. Je nach seiner Herkunft, nach seinen Denkgewohnheiten und seinen assoziativen Leitbildern wird der eine Beobachter die Grenze weiter oder enger als der andere stecken, was sogar so weit gehen kann, daß das Gebiet überhaupt nicht mehr bemerkt wird.

Der Anhänger der Grenzflächen-Charakteristik wird noch dort mit Begriffen wie *Grenzflächenspannung* und *Absorption* operieren, wo sie bereits ihren physikalischen Sinn verloren haben, und der Lösungstheoretiker noch Zusatzglieder für seine Zustandsgleichungen suchen, wo bereits eine andere Betrachtungsweise – nämlich die des Zweiphasensystems – sinnvoller ist.

Das liegt in der Natur der Objekte, die zu beschreiben sind; man kann eher genau sagen, wann ein System bestimmt *nicht* mehr kolloid ist, als angeben, wann es kolloid ist. Z. B. sind athermische oder irreguläre Mischungen nicht ohne weiteres als kolloide Systeme anzusehen, kolloide Mischungen müssen aber immer mindestens irregulär oder athermisch sein. Systeme mit großer spezifischer Grenzfläche brauchen nicht unbedingt kolloid zu sein, wohl aber haben kolloide Systeme immer eine große spezifische Grenzfläche.

Weitere Schwierigkeiten der Abgrenzungen entstehen dadurch, daß die Grenzen je nach der betrachteten Eigenschaft an verschiedenen Stellen für den Beobachter bemerkbar werden. Wenn wir beispielsweise die Dampfdruck- oder Löslichkeitsänderung kleiner monodisperser Tröpfchen nach der bekannten *Thomson*schen Gleichung betrachten, so gilt für ihren Dampfdruck (2):

$$p = p_0 + p_0 \left(\frac{2\gamma V_{L_0}}{RT\,(d\,\Omega/dV)} + \frac{4\,RT}{j} \right),$$

(p_0 = Dampfdruck der reinen Phase, γ = Grenzflächenspannung, V_{L_0} = Molvolumen der reinen Phase, Ω = Grenzfläche, V = Volumen der Tröpfchen, j = Zahl der Moleküle je Tröpfchen).

die von der klassischen Form insofern abweicht, als hier auch die Mischungsentropie der Tröpfchen, die sich ja formell wie Gasmoleküle verhalten, berücksichtigt ist. Eine numerische Ausrechnung, die in der Tabelle 1[2]) niedergelegt ist, zeigt jedoch, daß die Änderungen, die durch die kolloide Zerteilung der Substanz – hier des Wassers – hervorgerufen werden, nur sehr gering sind und erst dann merkliche Beträge annehmen, wenn die Teilchen sehr klein sind. Sowohl der Term, der von der Grenzflächenspannung, als auch der, der von der Mischungsentropie herrührt, sind Zusatzgrößen erster und zweiter Ordnung und brauchen bis zu sehr kleinen Partikeln überhaupt nicht berücksichtigt zu werden. Für das Gesamtverhalten – hier den gesamten Dampfdruck – ist die kolloide Zerteilung praktisch belanglos und kann meistens vernachlässigt werden. Der Übergang zu einem besonderen Gebiet liegt in bezug auf das Gesamtverhalten immer dann bei sehr kleinen Partikelgrößen, (bzw. j), wenn die „*kolloiden Zustandsgrößen*" nur als korrigierende Zusatzterme auftreten.

Tabelle 1

(H_2O, 100 °C)

d_j in mμ	j	$4\,RT/j$	Dampfdruckerhöhung*) in % mit Berücksichtigung von $4\,RT/j$	ohne
1,9	100	$4 \cdot 10^{-2}$	114,5	106
3,85	1000	$4 \cdot 10^{-3}$	42,5	42,0
8,3	10^4	$4 \cdot 10^{-4}$	17,9	17,8
19	10^5	$4 \cdot 10^{-5}$	7,96	7,95
38,5	10^6	$4 \cdot 10^{-6}$	3,61	3,609
190	10^8	$4 \cdot 10^{-8}$	0,7	0,7
830	10^{10}	$4 \cdot 10^{-10}$	0,16	0,16

*) $100\,[(p_j/p_0) - 1]$.

Nun ist aber durch den Augenschein unmittelbar überzeugend wahrzunehmen, daß eine Wolke etwas anderes ist als das Meer, obwohl beide im wesentlichen aus Wasser bestehen. Das liegt daran, daß die *optischen* Eigenschaften oder auch die Fallgeschwindigkeit von Tröpfchen Funktionen von Z oder j sind, in denen diese *nicht* als *Zusatzterme* auftreten. Die Konsequenz hiervon ist, daß das System etwa einen endlichen osmotischen Druck besitzt, eine deutlich wahrnehmbare Lichtstreuung verursacht, usw. Hier liegen die Grenzgebiete bei anderen Werten von Z und j als beim Dampfdruck und ähnlichen Zustandsgrößen, die integrale Eigenschaften des Systems beschreiben.

Zu beachten ist ferner, daß die Grenzübergänge konzentrationsabhängig sein können. Z. B. gilt nach *Tompa* (3) für die freie Mischungsenthalpie sehr verdünnter irregulärer Mischungen:

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \frac{\varphi_2}{j} + \left(\chi_h + \chi_s - \frac{1}{2}\right)\varphi_2^2 + \cdots$$

Hierin ist φ_2 = Volumenbruch = $Z/(N_1 + jZ)$, wenn $V_2/j \simeq V_1$ ist. χ_h repräsentiert die Energieglieder, χ_s die Entropieglieder.

[2]) Entnommen aus *J. Stauff*, Kolloidchemie loc. cit. (2).

Wenn $\chi_s = 0$ und $\chi_h = {}^1/_2$ ist, wird das ideale *van't Hoff*sche Gesetz erreicht! Da das im allgemeinen nicht der Fall ist, muß

$$\varphi_2^2 \ll \varphi_2/j$$

sein, wenn Idealität herrschen soll, was aber von der Konzentration – also von Z – abhängt.

Diese Gedankengänge und Formulierungen sind zwar etwas abstrakt, haben aber den Vorteil, daß sich die begrifflichen Abgrenzungen des Gebietes der kolloiden Systeme eindeutig von selbst ergeben. Um es noch einmal in Worten zusammenzufassen: *Kolloide Systeme* sind *disperse Systeme, in welchen mindestens eine Substanz in einer anderen verteilt ist und dessen Mischungsentropie einen merklich von* 0 *verschiedenen Wert besitzt.* Von den Mehrphasen- oder grobdispersen Systemen unterscheiden sie sich eben durch diese Mischungsentropie; inkohärente Systeme unterscheiden sich von jenen und den homogenen Lösungen dadurch, daß die Zahl ihrer dispergierten Partikeln *und* die Zahl der in den Partikeln enthaltenen Elementarbausteine wesentlich größer als 1 ist.

Daß eine quantitative Begrenzung hier nicht scharf definierbar ist, liegt eben daran, daß es keine gibt. Es gibt nur eine Vorschrift, die besagt, daß etwas „größer oder kleiner als" etwas anderes scharf Definierbares sein soll.

Vielleicht wird der hier zur Diskussion gestellte Vorschlag für die Plazierung der Grenzübergänge kolloider Systeme nun als einengend empfunden. Soll man aber in der Wissenschaft über Gebietsgrenzen rechten? Etwa darüber, welche Forschungsgebiete zur Kolloidchemie gehören und welche nicht? Ist es nicht selbstverständlich, daß beispielsweise das Verständnis der *Grenzflächenerscheinungen* – wie etwa Grenzflächenfilme oder Adsorptionserscheinungen –, obwohl sie nicht *notwendigerweise* kolloide Systeme betreffen, zu ihrer Beschreibung und für das Verständnis ihres Verhaltens sehr wesentlich sind? Mit ihnen muß sich der Kolloidchemiker ausgiebig beschäftigen, genauso wie etwa mit der *Statistik*, der *Thermodynamik*, der *Elektrochemie* oder den *Röntgenmethoden zur Strukturanalyse*, obwohl diese bestimmt nicht als Gebiete der Kolloidchemie angesehen werden.

Eine andere oft diskutierte Frage ist, ob etwa das Forschungsgebiet der *makromolekularen Chemie* mit dem der Kolloidchemie identisch ist. Makromoleküle brauchen natürlich nicht notwendigerweise im kolloiden Zustand vorzuliegen; sie können aber Bestandteile kolloider Systeme sein, z. B. in Lösung oder als quellbares Gel. Dann sind sie auch Gegenstand der Kolloidchemie, eine Auffassung, von der auch *Staudinger* (1) ausgegangen ist. Das Verhalten der Makromoleküle in anderen als kolloiden Zuständen – z. B. im reinen Zustand – kann aber sehr wichtig und aufschlußreich auch für ihr Verhalten im kolloiden Zustand sein und umgekehrt. Deswegen wird man sich auch damit beschäftigen müssen, ohne es gleich unmittelbar als Domäne der Kolloidwissenschaft anzusehen.

Was für die Grenzflächenchemie und makromolekulare Chemie gilt, gilt ebenso für die *anorganische Chemie, Biochemie, Physik, Biologie* und andere Disziplinen. Auch gilt es ganz allgemein für jedes Wissensgebiet; es ist nicht möglich, ein Gebiet gründlich zu erforschen, ohne gleichzeitig die Grenzgebiete mit zu berücksichtigen.

Aus der Begrenzung ergeben sich fast zwangsläufig, aber nicht einengend, die *Aufgaben der Kolloidchemie.* Zunächst ist ganz generell, wie in jedem wissenschaftlichen Teilgebiet, die Aufklärung der Besonderheiten kolloider Zustände selbstverständlich und erhält auch dauernden Antrieb durch die elementare Neugier des Wissenschaftlers selbst.

Selbstverständlich sollte es aber sein, daß sich die Ordnung dieser Besonderheiten an die *allgemeine Ordnung der Physik und Chemie* anschließt und sich nicht damit begnügt, die empirischen Ergebnisse in einer eigenen und nur für diesen besonderen Zweck gültigen Formulierung darzustellen. *Die Kolloidchemie sollte keine eigene Sprache sprechen,* sondern von allen verstanden werden können, und sich daher in einer Sprache ausdrücken, die in der exakten Naturwissenschaft anerkannt ist und für die ausreichende Vokabeln zur Verfügung stehen. Erhebliches ist hier bereits geleistet worden – besonders was Makromoleküle anbetrifft –, doch fehlt noch viel, z. B. eine *allgemeine* Thermodynamik oder statistische Thermodynamik kolloider Zustände, die nicht nur für Makromoleküle gilt, eine Reaktionskinetik in kolloiden Systemen, die sowohl die Koagulationserscheinungen als auch die Enzymkinetik umfaßt, und anderes mehr.

Mit der Aufgabenstellung – besonders wenn sie weiter gefaßt werden soll – hängt aber die Frage zusammen, ob sich der ganze Aufwand überhaupt lohnt, wo es sich doch nur um einen speziellen Fall eines Mischungs-

systems handelt, der einer von vielen ist. Es gibt aber außer dem allgemeinen Grund, erkenntnisfördernd zu wirken, einige besondere, die für die Aufgabenstellung der Kolloidwissenschaft von Bedeutung zu sein scheinen, obwohl auch sie nur einige von vielen sind.

Die Materie in unserer wirklichen Umwelt befindet sich nur ausnahmsweise in reinem Zustand, im Zustand einer homogenen Mischung oder eines idealen Mehrphasensystems. Diese Zustände kommen fast nur in den Laboratorien der Chemiker und manchmal in der Technik vor. Sie werden angestrebt, um besondere technische Ziele damit erreichen zu können. *Wo. Ostwald* wies bereits darauf hin, daß der häufigste Zustand der Materie der des dispersen Systems zu sein scheint. In der realen Welt der Gase, der Flüssigkeiten und der festen Stoffe finden sich meist Strukturierungen durch unerwünschte Beimengungen feinverteilter Materie. Bei der Entstehung organischer und unorganischer Materie differenzierter Struktur bilden sich die ersten Struktureinheiten, die für die Eigenschaften der Materie beherrschend werden können, im kolloiden Zustand aus. Eine wichtige Aufgabe scheint daher in einer *vernünftigen Beschreibung der realen Materie unserer Umwelt* zu liegen.

Was das bedeuten soll, wird am eindrucksvollsten durch das Beispiel der lebenden Materie demonstriert. Der lebende Organismus bedient sich zur Entfaltung seines Wesens des kolloiden Zustandes! Hierbei ist es müßig zu fragen, ob das notwendig ist. In unserem planetarischen Bereich ist jedenfalls die Tätigkeit eines noch so primitiven Organismus mit dem kolloiden Zustand verknüpft.

Jeder lebende Organismus stellt – physikalisch-chemisch gesehen – ein sogenanntes *offenes System* dar. Es zeichnet sich dadurch aus, daß in einem begrenzten Raum bestimmte Materie verschiedenartiger Zusammensetzung so angeordnet ist, daß sie fortlaufend an chemischen Umsetzungen teilnehmen kann, ohne dabei selbst zu verschwinden. Im Gegensatz zum geschlossenen System werden bei diesen Umsetzungen nicht nur Arbeit und Wärme, sondern auch Materie mit der Umgebung ausgetauscht. Damit das System aber Bestand hat und seine materiellen Bestandteile, wie Strukturelemente, Enzymkatalysatoren, Regulatoren usw., nicht in die Umgebung hinausdiffundieren, müssen sie Eigenschaften besitzen, die sie an den Raum ihres Wirkens binden. Andererseits müssen die Grenzen dieses Raumes für diejenigen Substanzen, die mit der Umgebung ausgetauscht werden sollen, durchlässig sein. Die einfachste Verwirklichung eines solchen Mechanismus ist der von einer Membran umschlossene Raum, in welchem Partikeln von einer Größe eingeschlossen sind, die die Membran nicht passieren können; da jedoch die Membran Stellen besitzt, die kleinere Moleküle ein- und austreten lassen, ist ein Materieaustausch mit der Umgebung möglich. Ein anderes Modell wäre die Fixierung der Materie in einem Gel ohne Membran, wo ebenfalls Reaktionsteilnehmer ausgetauscht werden können. Notwendige Voraussetzung für das Funktionieren des offenen Systems ist eine Differenzierung in nicht austauschende und austauschende Materie, die in ihrer allereinfachsten Ausführung durch Bildung eines kolloiden Systems verwirklicht werden kann. Ohne sie ist kein Innen und Außen möglich und die kinetischen Voraussetzungen für die Reaktionsabläufe in einem offenen System nicht gegeben.

Nun ist die Kenntnis der Konstitution, Größe, Struktur usw. der aufbauenden Elemente eines lebenden Organismus – z. B. einer Zelle – sowie ihre Menge und Anordnung bei weitem nicht hinreichend für die Kennzeichnung ihres Zustandes. Erst die Gegenwart des wäßrigen Milieus, erst die Faktoren, die durch die Wechselwirkungen aller aufbauenden Einheiten mit dem Dispersionsmedium und untereinander wirksam werden, geben ein vollständigeres Bild. Erst das *System*, als von allen beteiligten Komponenten abhängiger *Zustand*, der zudem noch von dynamischen Größen abhängig ist, ist kennzeichnend, wenn wir auch noch weit davon entfernt sind, die fraglichen Faktoren zu kennen, die dem System dasjenige einhauchen, was wir Leben nennen. Hier ist aber etwas typisch; der *Zustand* der Materie ist entscheidend und nicht die Materie selbst; insbesondere der kolloide Zustand ist Lebensnotwendigkeit für das Funktionieren der Reaktionsabläufe. Jede Beeinflussung oder Abänderung würde für den Organismus weitreichende Folgen haben und seine Funktionen stören. Kann man sich eine augenfälligere Demonstration der Bedeutung eines Zustandes, insbesondere des kolloiden Zustandes denken?

Bereits einfache Modellsysteme von Bestandteilen lebender Zellen, etwa Proteinen und Nukleinsäuren, hängen in ihrem Verhalten in komplizierter Weise vom Volumen, p_H-Wert, Elektrolytgehalt, Temperatur und

anderen Faktoren des Dispersionsmittels ab. Wenn man bedenkt, wie wenig wir trotz vieler Arbeit bloß in diesen Fällen wissen und wie viele Kenntnisse noch erforderlich sind, um die Verhältnisse im lebenden System zu verstehen, so ergibt sich schon allein daraus eine Unzahl ungelöster Aufgaben. Bedeutungsvoll scheint zu sein, daß sie sich notgedrungen nicht mit Substanzen, sondern mit *Systemen* beschäftigen müssen. Mit Ganzheiten, die nicht auseinanderreißbar sind und nur als Ganzes verstanden werden können.

Grundsätzlich ähnliche, wenn auch einfachere Aufgaben ergeben sich in vielen anderen Bereichen der Kolloidchemie; den Dispersionskolloiden – z. B. im Zusammenhang mit dem Verständnis ihrer Stabilität –, den Assoziationskolloiden – die nur infolge der Eigenschaften eines bestimmten Dispersionsmittels Assoziate bilden –, dem Verhalten von Fadenmolekülen in Abhängigkeit von der Dispersionsmittelzusammensetzung und in diesem Zusammenhang der Ermittlung ihrer Molekülparameter, die für die Technik der Kunststoffe so bedeutungsvoll ist. Diese Aufzählung läßt sich fast beliebig erweitern.

Es ist daher nicht zu befürchten, daß die Definition des Begriffs „kolloid" als Adjektiv eine Beschränkung ist; sie mag oberflächlich als solche erscheinen. Doch ist beim näheren Hinsehen der Gewinn an Tiefe unschwer zu erkennen. Weder Bedeutung noch Aufgabenstellung scheinen darunter zu leiden, und schließlich ist auch der nicht zu unterschätzende Gewinn von der Hand zu weisen, daß sich darauf eine leichter begreifbare und lehrbare Ordnung aufbauen läßt.

Schrifttum

1) *Staudinger, H.*, Organische Kolloidchemie, 5. Auflage, (Braunschweig 1954).
2) *Stauff, J.*, Kolloidchemie (Berlin–Göttingen-Heidelberg 1960).
3) *Tompa, H.*, Polymer Solutions (London 1956).

Aus dem Laboratorium für Physik und Chemie der Grenzflächen, Kirchheim-Bolanden, Pfalz

Über das Grenzflächenverhalten pulverförmiger Festkörper in Flüssigkeiten

Untersuchungen an Alkalihalogeniden in organischen Flüssigkeiten mit Alkylaminen als grenzflächenaktiven Zusätzen

Von Edelbert Bischoff

Mit 10 Abbildungen in 73 Einzeldarstellungen und 6 Tabellen

(Eingegangen am 10. März 1959)

Die Vorgänge an den Grenzflächen zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten sind abhängig von Art und Struktur der sich an den betr. Grenzen berührenden Stoffe. Flüssigkeiten bilden nur homogene Oberflächen und Grenzflächen aus, Festkörper aber auch solche verschiedenen molekularen Aufbaues am gleichen Material. Flächenvergrößerungen an Festkörpern betreffen nicht nur die in die neuentstehenden Flächen eintretenden Kristallbausteine, sondern, infolge der Fernordnung, auch weiter abliegende. So sind brauchbare Methoden verschiedenster Art für die Untersuchung des Oberflächen- und Grenzflächenverhaltens von Flüssigkeiten bekannt, aber weniger zahlreiche und ausreichend begründete für die der Festkörper. An pulverförmigen Festkörpern gibt es zudem keine größeren homogenen Flächen, deren Grenzflächenverhalten für die verschieden indizierten Flächen gesondert, z. B. durch Randwinkelmessungen, untersucht werden könnte. Stellen ausgezeichneten Grenzflächenverhaltens, d. h. Ecken, Kanten, Spalte u. dergl., sind hier naturgemäß in großer Anzahl vorhanden. Die an pulverförmigen Festkörpern zu beobachtenden Effekte ergeben sich somit als Summe der Wirkungen verschiedenartiger Oberflächenbereiche.

Die vorliegenden Untersuchungen (1) werden an Salzen einfacher Struktur wie den Alkalihalogeniden und unpolaren Flüssigkeiten wie Benzol und Tetrachlorkohlenstoff ausgeführt, beschränken sich also auf die Behandlung typischer Festkörper und Flüssigkeiten. Für Messungen der Grenzflächenaktivität, d. h. der Folgen bevorzugter Anreicherung sog. „aktiver" Mischungspartner an den betr. Grenzflächen, eignen sich organische Aminoverbindungen, deren Aktivität gegenüber diesen Grenzflächen erprobt ist; Amine finden bei der Flotation von Salzen in großem Maße Verwendung, allerdings in wäßrigen Lösungen und als salzartige Ammonium-Verbindungen (2). Wir konnten aber kürzlich zeigen (3), wie auch in organischen Flüssigkeiten mit Aminen flotiert werden kann.

I. Sedimentation und statische Flotation

Bei der Flotation in organischen Flüssigkeiten werden Zusammenhänge zwischen den Sedimentationsvorgängen und der Flotationswirkung merkbar (3). Hierauf ist nun näher einzugehen.

Methode: In auf Zehntel-ccm genau kalibrierte Normalschliff-Schüttelzylinder werden gleiche Mengen Pulver, meist 1,5 g auf 0,01 g, genau eingewogen. Die Salzproben sind durch Sieben in ihrer Körnung homogenisiert und an der Luft getrocknet. Verwendung finden die Kornfraktionen 0,0–0,1 bzw. 0,05–0,1 mm[1]); Lösungsmittel ist frisch destillierter Tetrachlorkohlenstoff p. a. (Merck); darin werden die Amine gelöst, die als reine und reinste Produkte von den Firmen BASF, Ludwigshafen (Amine der Kettenlänge C_4, C_{12}, C_{16} C_{18}), Deutsche Hydrierwerke Düsseldorf (C_8) und Heyl u. Co., Berlin-Steglitz (C_{11}) stammen; das α-Methyldecylamin ließ uns freundlicherweise Herr Dir. Dr. *Keitel* von der Wintershall AG, Kassel, herstellen. Die Konzentration der Lösungen liegt zwischen $2 \cdot 10^{-1}$ und 10^{-5} Mol Amin pro Liter. Die die eingewogenen Pulver enthaltenden Schüttelzylinder werden bis zur 10-ccm-Marke mit diesen Lösungen gefüllt. – Die Aufzeichnung der Sedimenthöhen findet, nachdem das betr. Sediment jeweils aufgeschüttelt ist und sich danach wieder völlig abgesetzt hat, so lange statt, bis sich konstante Endvolumina einstellen; auf jeden Fall aber wird mindestens dreimal abgelesen.

Nach den Messungen der Sedimentation ist an den gleichen Proben die Flotation[2]) zu untersuchen. Dabei werden nach dem Verfahren von *Wolf* und *Bischoff* (3) den Proben in den Schüttelzylindern je ein Tropfen (etwa 8 mg) Siliconöl Bayer 300 zugesetzt. Beim Umschütteln bilden sich dann von der Konzentration an aktivem Zusatz in ihrer Stabilität abhängige Schäume, die je nach dem Charakter des betr. Pulvers ein Aufschwimmen des festen Kornes bewirken. Als halbquantitatives Maß der Stärke der Flotation in der organischen Lösung dient die Höhe des stabilen Schaumes, der sich in den Zylindern am oberen Ende der Flüssigkeitssäule ausbildet. Dieses Vorgehen wird durch die Beobachtung gerechtfertigt, daß die Schaumstabilität dem Austrag an festem Korn parallel geht, indem der Schaum in allen Fällen, wo er nicht oder nur schwach salzhaltig ist, nur kurze Zeit (Sekunden bis wenige Minuten) beständig bleibt. Die stark salztragenden Schäume aber halten oft stunden- oder tagelang. Es empfiehlt sich jedoch, den normalen stabilen Austrag nach etwa fünf Minuten abzulesen. – Die Messungen sind bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Bei der hier untersuchten Art der Flotation handelt es sich um eine Variante des damit üblicherweise bezeichneten Vorganges, bei dem die Körner dauernd umgerührt und mit Hilfe fortlaufend die Lösung durchperlender Luftblasen hochgetragen werden, also dynamisch verfahren wird. Beim vorliegenden Verfahren ist die Vereinigung von Blase und Korn nur beim Umschütteln und der darauf folgenden Sedimentation möglich, eine fortlaufende Ergänzung des Schaumes fällt weg. Das Verfahren sei deshalb „statische Flotation" genannt. Die Meßergebnisse können den Abb. 1 und 2 entnommen werden.

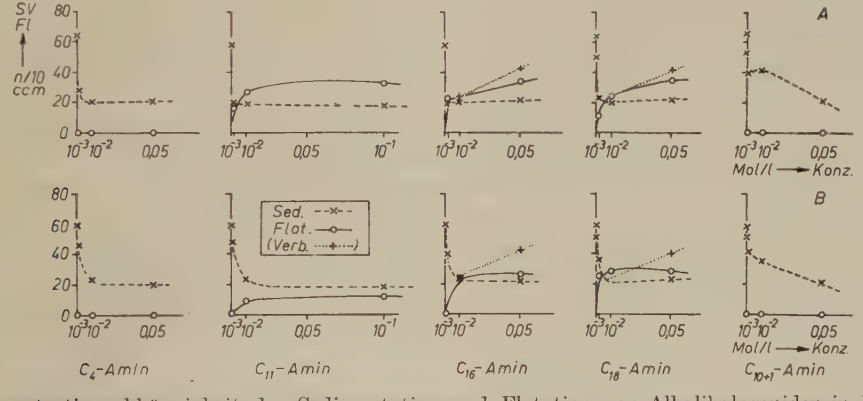


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentation und Flotation von Alkalihalogeniden in Lösungen von Aminen in Tetrachlorkohlenstoff (A: Sylvin, B: Steinsalz)

Abb. 1 enthält die Ergebnisse mit n-Aminen der Kettenlänge C_4 bis C_{18} sowie mit α-Methyldecylamin als aktiven Zusätzen. Die mit den n-Aminen erhaltenen Sedimentationskurven verlaufen regelmäßig und haben i. a. bei der Konzentration 10^{-2} Mol Zusatz pro Liter Lösungsmittel den Minimalwert des Sedimentvolumens praktisch erreicht. Die Sedimentaktivität ist also sehr deutlich und nimmt, wie an der Schärfe des Umbiegens der Sedimentationskurven zur Horizontale zu erkennen ist, mit der Kettenlänge des Amins zu; beim Sylvin ist der tiefste Wert oft schon bei 10^{-3} Mol Zusatz/l erreicht. Die Sedimentaktivität ist beim Sylvin durchweg ausgeprägter als beim Steinsalz.

Der Zusammenhang zwischen Sedimentations- und Flotationsaktivität ist in allen Fäl-

[1]) Verwandt wurden reinste Bergsalze; da diese verschiedenen Lieferungen entstammten, liegen die Ausgangswerte der Sedimentation, auch abgesehen vom Einfluß der Korngröße, nicht immer gleich hoch. Eine genauere Behandlung solcher Abhängigkeiten ist hier nicht erstrebt.

[2]) Über selektive Flotation bei Verwendung von Siliconen als Schäumern ist von uns auf dem Second International Congress of Surface Activity (London 1957) berichtet worden (3). In der Dissertation von *H. Steinbach* (17) scheint das übersehen worden zu sein.

len deutlich zu erkennen. Auch der Flotationsaustrag hängt von der Beschaffenheit der Salzoberflächen und der Kettenlänge der Amine ab. Mit Butylamin als Zusatz wird noch keine Flotation beobachtet. Mit den höheren Aminen ist die Flotation des Sylvin meist stärker als die des Steinsalz, am deutlichsten bei niederen Konzentrationen. Die Steinsalz-Flotation wird jedoch mit zunehmender Aminkettenlänge ausgeprägter.

Bei diesen Versuchen fällt auf, daß die Sedimenthöhen, sobald Amine größerer Kettenlänge verwandt werden, bei längerem Stehen der Proben fortlaufend zunehmen, um so mehr, je höher die Amin - Konzentration ist (in den Zeichnungen ist dies durch punktierte Linien und + angedeutet). Das neuentstandene Material schwimmt im Tetrachlorkohlenstoff z. T. auch an die Flüssigkeitsoberfläche. Nähere Untersuchungen ergeben, daß eine Verbindungsbildung zwischen den Aminen und dem Tetrachlorkohlenstoff eintritt[3]).

Die mit dem in α-Stellung methylsubstituierten Amin erhaltenen Sedimentationskurven haben Knickpunkt oder Minimum, die auf kompliziertere Adsorptionsgleichgewichte hinweisen. Flotation tritt mit den substituierten Aminen als Zusatz nicht ein.

Die Amin-Gemische (man vergl. Abb. 2a) führen bei Flotation und Sedimentation zu einer anderen Spezifität als die reinen Amine, wie sich z. B. darin zeigt, daß die Flotation des Steinsalz beim Gemisch C_{11}-Amin/C_{16}-Amin = 1/2 gegenüber der mit C_{16}-Amin geschwächt ist. Der Einfluß des α-methylsubstituierten Amins im Gemisch mit normalen Aminen ist ebenfalls der Abb. 2a zu entnehmen. Der Zusatz der verzweigten Amine schwächt die Sedimentaktivität, meist jedoch in stärkerem Maße beim Steinsalz als beim Sylvin.

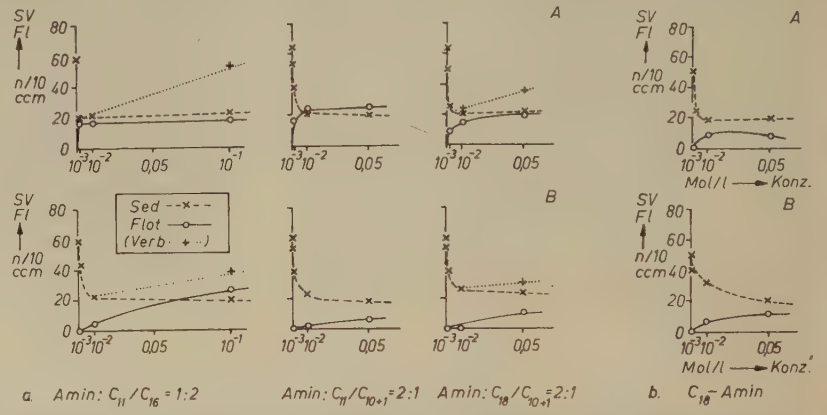


Abb. 2. Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentation und Flotation von Alkalihalogeniden (A: Sylvin, B: Steinsalz); a) in Lösungen von Amin-Gemischen in Tetrachlorkohlenstoff; b) in Lösungen von Stearylamin in Cyclohexan

Unterschiede im Flotationsverhalten von Sylvin und Steinsalz bilden die Grundlage für Verfahren zur Trennung dieser beiden Stoffe. Solche Trennungen sind in der Praxis von großer Bedeutung und beruhen auf der verschiedenen Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit bzw. der selektiven Flotation. Bei der Flotation in organischen Flüssigkeiten, wie sie hier durchgeführt wird, kommen Unterschiede zwischen Sylvin und Steinsalz bei Aminen mit niederer Kettenlänge deutlicher zum Ausdruck als bei höheren Aminen; bei letzteren kann allerdings schon bei kleineren Amin-Konzentrationen (in Mol/l) flotiert werden. Verzweigte Amine allein sind für die Flotation nicht geeignet, Zusätze verzweigter Amine zu unverzweigten können zu stärkerer Differenzierung führen, indem die Flotation des Steinsalz vorzüglich gemindert wird. Im gleichen Sinne vermögen auch Gemische aus n-Aminen verschiedener Kettenlänge zu wirken. Durch Kombination dieser Effekte müßte es möglich sein, Verhältnisse zu

[3]) Aus Tetrachlorkohlenstoff und Alkylaminen bilden sich nach meist längerer Einwirkzeit die Hydrochloride der betr. Amine. Beobachtet wurden dies mit Stearylamin, Palmitylamin, Laurylamin, Benzylamin, Diäthylamin; die Schmelzpunkte dieser Verbindungen liegen bei:

Stearylamin	80°–110° Sintern,	110°–150° Schmelzen	
Palmitylamin	110°–130°	„	130°– > 150° „
Laurylamin	100°–160°	„	160°–175° „
Benzylamin	Fp. 258°–259°		
Diäthylamin	Fp. 224°		

Bei Einwirkung von Oktylamin, Decylamin und α-Methyldecylamin entstehen jedoch chlorfreie Verbindungen, die besonders bei längerer Einwirkzeit von chlorhaltigen Produkten (Hydrochloriden und Ammoniumchlorid) begleitet sein können. Die erstgenannten Verbindungen schmelzen bei:

Oktylamin	Fp. 88°
Decylamin	Fp. 98°
α-Methyldecylamin	Fp. 96–97°

Wenn der Tetrachlorkohlenstoff durch die Amine unter Freisetzung von Chlorwasserstoff, der seinerseits mit weiterem Amin unter Bildung des Hydrochlorids reagierte, zersetzt würde, könnten sich Poly-Amin-Methane bilden. Molekulargewichtsbestimmungen und Analysenergebnisse sprechen im Falle des Oktylamin für die Entstehung des Tri-Oktylamin-Methan; weitere Analysenergebnisse stehen damit nicht im Widerspruch.

schaffen, die praktisch nur noch die Flotation des Sylvin gestatten[4]).

Schließlich soll noch an Messungen in Cyclohexan (Abb. 2b) beispielhaft gezeigt werden, daß nicht nur in Tetrachlorkohlenstoff flotiert werden kann. Mit Stearylamin als Zusatz ergibt sich wieder stärkere Sedimentaktivität am Sylvin als am Steinsalz, jedoch in beiden Fällen eine schwächere als im Tetrachlorkohlenstoff; dementsprechend ist auch die Flotationswirkung weniger ausgeprägt.

II. Sedimentationsgeschwindigkeit

Sedimentvolumina sind das Endergebnis eines Vorganges, der mit dem Aufschütteln des Pulvers in der betr. Flüssigkeit beginnt. Der Absinkvorgang selbst kann durch Messung der Sedimentationsgeschwindigkeiten verfolgt werden.

Methode: Einwaage der Pulver und Herstellen der Lösungen geschieht wie bei den Messungen der Sedimentvolumina. Sobald die Sedimente konstante Endwerte ergeben, wird mit der Messung der Sedimentationsgeschwindigkeiten begonnen, d. h. der Aufnahme des Absinkens der oberen Grenze der Suspension in Abhängigkeit von der Absinkzeit. In vielen Fällen erfolgt das Absinken so rasch, daß nach den Schlägen eines Metronoms in Abständen von 1,5 sec abgelesen werden muß. Dabei wird nach kräftigem Aufschütteln das die Suspension enthaltende Gefäß mit einem Schlag des Metronoms aufgesetzt und beim nächsten Schlag mit der Ablesung begonnen.

Die in den Abbildungen wiedergegebenen Kurven sind Mittelwerte aus meist drei Ablesungen. Die Sedimentationsgeschwindigkeit erweist sich auch als deutlich temperaturabhängig; so wird nicht nur sowohl die Abhängigkeit von der Konzentration der aktiven Zusätze, sondern auch die von der Versuchstemperatur gemessen. Erwärmt werden die Proben in einem elektrisch beheizten Trockenschrank mit Glasfenster. Die Ablesungen bei höherer Temperatur erfolgen jeweils nach denen bei tieferer.

Die Messungen werden durchweg in zwei Lösungsmitteln, Benzol und Tetrakohlenstoff, ausgeführt. Diese Flüssigkeiten, sowie die Amine sind von oben genannter Herkunft. Der Tetrachlorkohlenstoff (p. a.) wird vor Verwendung destilliert, das Benzol (p. a. u. f. d. Chrom.) direkt in der Lieferform verwandt. Die Salze werden genauestens auf die Körnung 0,05–0,1 mm homogenisiert (mikroskopische Prüfung). Verwendung finden reinste Bergsalze bzw. p.a.-Ware der Firma Merck[5]).

[4]) Weiteres über Flotation in organischen Flüssigkeiten ist a. a. O. (16) mitgeteilt.

[5]) In Benzol und Tetrachlorkohlenstoff wurden bei den Messungen mit Oktylamin und Decylamin ein Sylvin p.a. von Fa. Merck, sowie ein reinstes Steinsalz vom Werk Asse, das jedoch einer anderen Lieferung entstammte und sich schon äußerlich vom ersteren unterschied, bei den weiteren Messungen dann nur noch p.a.-Salze von Merck verwandt; auch die p.a.-Salze verschiedener Lieferungen waren im Grenzflächenverhalten nicht immer gleichartig, Strukturunterschiede waren z. T. auch mikroskopisch erkennbar (Vorherrschen würfelförmiger Gebilde mit abgerundeten Ecken oder Vorherrschen nadelförmiger Stücke). Da sich schon geringste Strukturunterschiede im Oberflächenverhalten der Festkörper bemerkbar machen, ist es unvermeidlich, daß die Ausgangswerte der einzelnen Meßreihen nicht immer genau übereinstimmen. Die Meßergebnisse können deshalb exakt nur innerhalb der betreffenden Meßreihe verglichen werden. Die Unterschiede sind jedoch nicht so stark, daß sie die eigentlich zu beobachtenden Effekte überdeckten.

Als Beispiel einer solchen Meßreihe an Sylvin und Steinsalz sind die Messungen mit Palmitylamin (C_{16}) in Benzol in den Abb. 3 und 4 angegeben. Die Sedimentationsgeschwindigkeit nimmt bei beiden Salzen mit wachsender Konzentration an aktiver Verbindung ab. Im reinen Lösungsmittel vollzieht sich die Sedimentation am schnellsten; nach drei bis sechs Sekunden ist schon der konstante Endwert des Sedimentvolumens erreicht. Der Kurvenverlauf ist vom Koordinatenursprung her gesehen konvex, er nähert sich jedoch, besonders bei langsamerem Verlauf, in manchen Fällen mehr oder minder einer Geraden. In reinen Lösungsmitteln verläuft die bei der niedrigsten Temperatur aufgenommene Kurve am steilsten, die anderen schließen sich in regelmäßiger Folge an. Bei der Konzentration 10^{-5} Mol Amin/l Lösungsmittel ist noch keine wesentliche Änderung dieses Bildes festzustellen. Bei 10^{-4} Mol/l tritt jedoch schon ein Unterschied zwischen Sylvin und Steinsalz auf, indem beim Sylvin die bei höherer Temperatur aufgenommenen Kurven langsamer verlaufen. Bei 10^{-3} n/l ist nun auch das Steinsalz beeinflußt, in stärkerem Maße jedoch nur bei 40° und 50°, während der Sylvin auch schon bei 30° wesentlich langsamer sedimentiert; bei ihm überholt auch die 40°-Kurve die bei 50° gemessene, ein Vorgang, der sich bei der nächsthöheren Konzentration, 0,005 n/l, im gleichen Sinne weiter entwickelt, indem nun schon die Kurven für 30°, 40° und 50° eine im Vergleich zum Benzol umgekehrte Reihenfolge aufweisen und hier auch das Steinsalz mit einer solchen Inversion folgt. Bei der Konzentration 10^{-2} n/l (Abb. 4) hat beim Sylvin auch die 20°-Kurve die anderen überholt, so daß diese nun am flachsten verläuft. Die in der unpolaren Flüssigkeit herrschende Reihenfolge der Sedimentationsgeschwindigkeiten ist damit völlig umgekehrt. Die folgenden Konzentrationen bringen keine wesentliche Änderung mehr.

Die Merkmale einer solchen Meßreihe sind also folgende: Mit zunehmender Konzentration an aktivem Zusatz verlangsamte Sedimentation, in unpolarer Flüssigkeit und in sehr stark verdünnten Lösungen schnellste Sedimentation bei niedriger Temperatur,

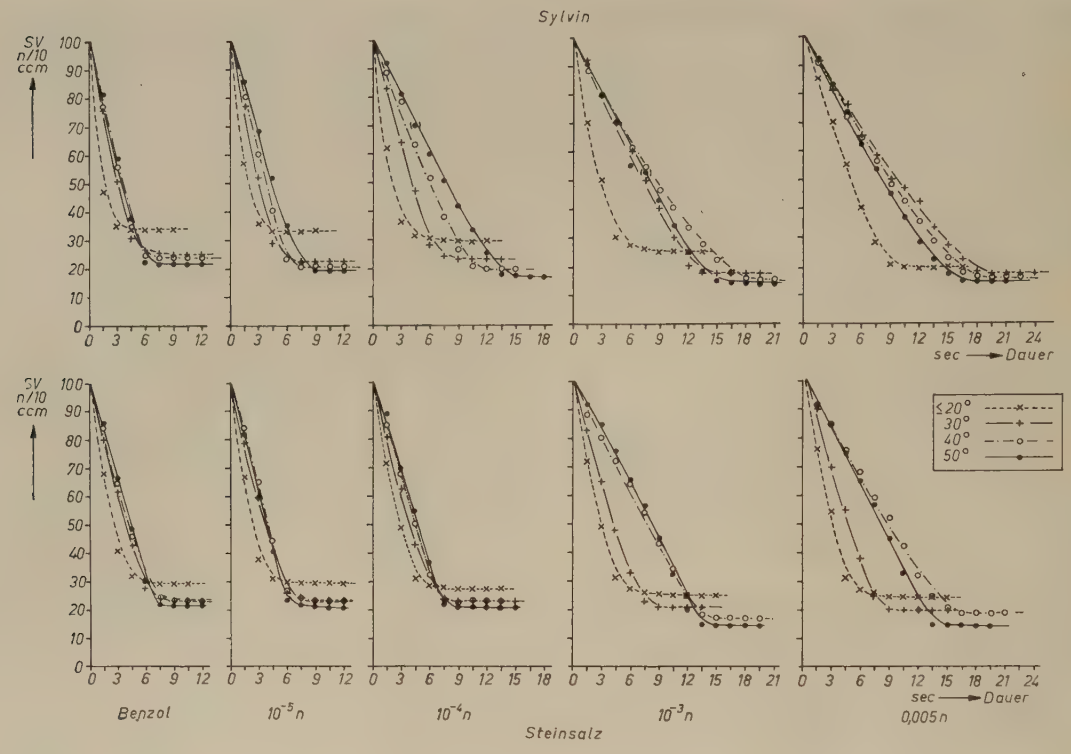


Abb. 3. Sedimentationsgeschwindigkeit von Alkalihalogeniden bei verschiedenen Temperaturen in Benzol und in Lösungen von Palmitylamin in Benzol (I. Teil)

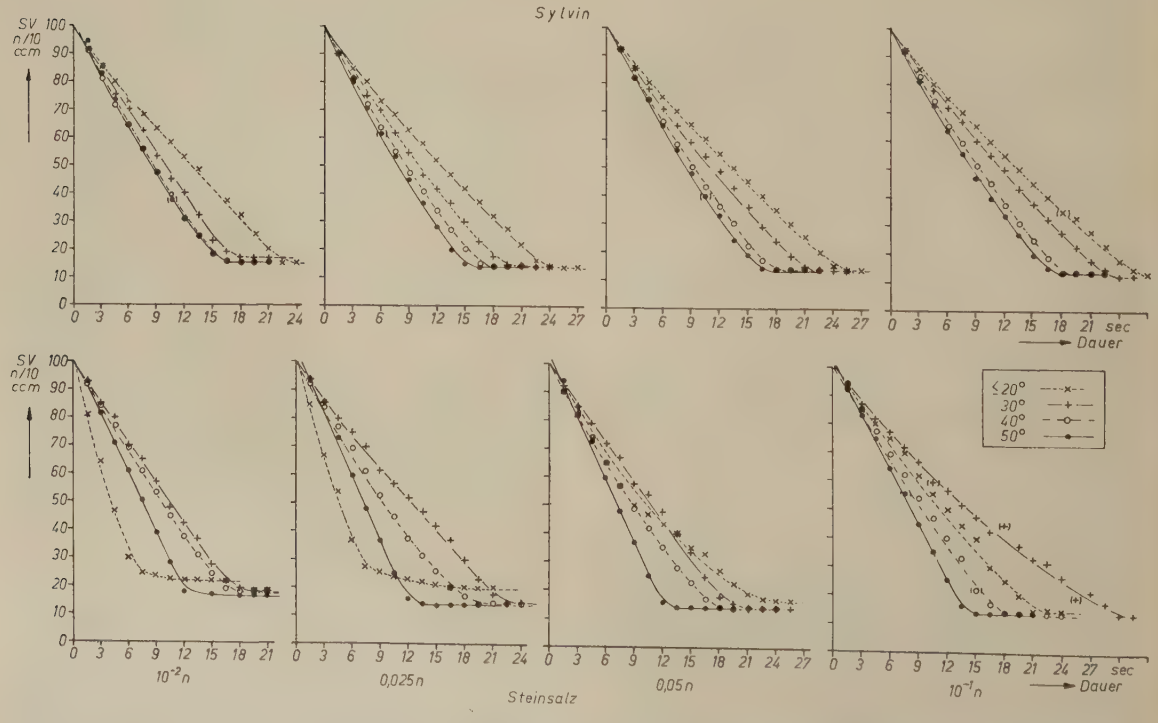


Abb. 4. Sedimentationsgeschwindigkeit von Alkalihalogeniden bei verschiedenen Temperaturen in Benzol und in Lösungen von Palmitylamin in Benzol (II. Teil)

schon bei etwas höheren Konzentrationen aber bei höherer Temperatur, dazwischen stufenweise Inversion der ersten Reihenfolge, die meist beim Sylvin stufenweise früher eintritt als beim Steinsalz. Dies gilt im wesentlichen für sämtliche untersuchten Meßreihen in Benzol und in Tetrachlorkohlenstoff.

Die Meßgenauigkeit ist bei den Proben im reinen Lösungsmittel am größten. Das absinkende Sediment bildet hier bei grobflockiger Struktur eine scharfe obere Grenze aus, die sich beim Ablesen gut verfolgen läßt. Wachsende Mengen von Zusätzen bewirken bei zunehmendem Zerfall der Flocken ein während des Absinkens sich steigerndes Unschärferwerden der oberen Ablesegrenze bis etwa von der Konzentration ab, bei der bei der betr. Temperatur die ungefähre Endgröße der Sedimentationsgeschwindigkeit erreicht ist, die obere Grenze so unscharf wird, daß nur noch eine mittlere Pulverdichte im oberen Bereich des sedimentierenden Salzes zu verfolgen ist. Die Hauptmenge des Pulvers setzt dann etwas schneller ab, als die Sedimentationskurve angibt, ein kleiner Rest feinst zerteilten Materials langsamer, als hiermit angegeben. Wir gelangen so in den Bereich, der als „aufstockende Sedimentation" von der „absetzenden" unterschieden wird (4).

Die typische Erscheinung der aufstockenden Sedimentation wird besonders bei den hohen Zusatzkonzentrationen in Tetrachlorkohlenstoff beobachtet; da ist es überhaupt nicht mehr möglich, das absetzende Sediment zu verfolgen. Die hier wiedergegebenen Messungen erstrecken sich nur bis zur Grenze dieses Bereiches, erfassen damit aber gerade die Erscheinungen der Grenzflächenaktivität, die sich bei kleinen und kleinsten Konzentrationen an aktiven Verbindungen abspielen.

Die volle Wirkung der aktiven Zusätze ist, wie unser Beispiel zeigt, schon bei verhältnismäßig niedrigen Zusatzkonzentrationen erreicht. Es ist nun zu fragen, ob bei diesen Konzentrationen der polar gebaute Stoff die Oberfläche des Salzes schon derart beeinflußt haben könnte, daß sich diese so verhält, als sei es in einer polaren Flüssigkeit suspendiert. Eine Antwort kann durch Untersuchungen der Sedimentationsgeschwindigkeit in verschiedenartigen, polaren und unpolaren Flüssigkeiten erwartet werden.

Diese sind an Sylvin und Steinsalz in 15 Flüssigkeiten ausgeführt worden, ein Teil der Ergebnisse ist in Abb. 5 angegeben. Die vollständige Behandlung findet später im Zusammenhang statt. Die Sedimentation verläuft also in dem unpolaren Hexan am schnellsten und nimmt mit zunehmender polarer Struktur der Lösungsmittel ab. Der umgekehrte Verlauf der Temperaturabhängigkeit unterscheidet die Flüssigkeiten unpolarer Struktur von den polaren, indem im Hexan wie auch in Cyclohexan Benzol und Tetrachlorkohlenstoff bei niedriger Temperatur schnellstes Absinken, bei den Aminen und Alkoholen dies aber bei hoher Temperatur eintritt. Bei Methylacetat, dessen polare Gruppe tief im Molekül eingebaut ist, findet gerade die Inversion statt, beim ähnlich gebauten Aceton ist sie eben vollzogen.

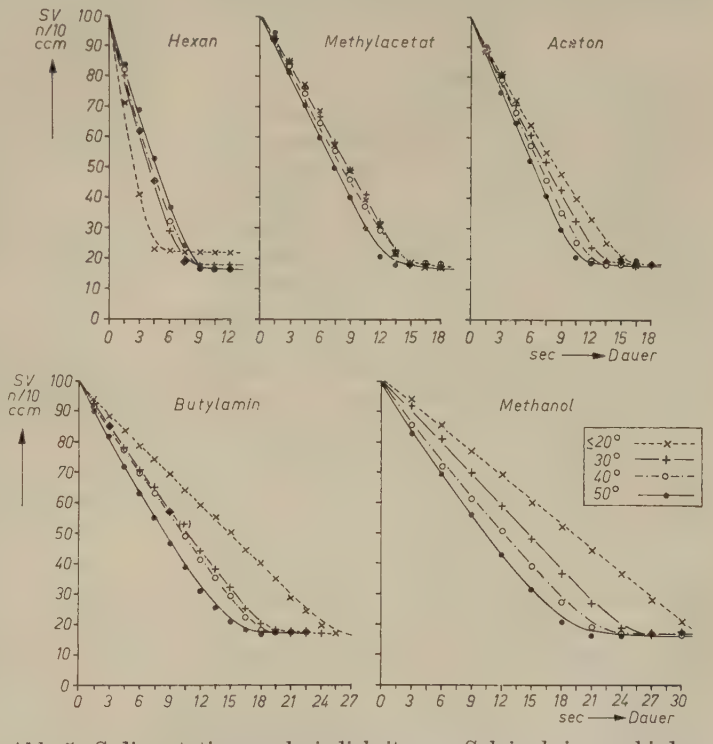


Abb. 5. Sedimentationsgeschwindigkeit von Sylvin bei verschiedenen Temperaturen in verschiedenen Flüssigkeiten

Im ganzen gleicht die in Abb. 5 dargestellte Reihe durchaus den beiden in den Abb. 3 und 4 wiedergegebenen, so daß es gerechtfertigt erscheint, die oben gestellte Frage, ob in unpolaren Flüssigkeiten in geringsten Konzentrationen vorhandene polare Stoffe infolge

Anlagerung an der fest-flüssigen Grenzfläche schon so wirken können, als seien die Flüssigkeiten polar gebaut, zu bejahen.

Die Erscheinungen der Grenzflächenaktivität kommen also bei den Messungen der Sedimentationsgeschwindigkeiten eher noch deutlicher zum Ausdruck als bei Aufnahme der Sedimentationsvolumina. Es besteht eine deutliche und differenzierte Abhängigkeit von der Struktur der festen Oberflächen, der umgebenden Flüssigkeit und der aktiven Zusätze, sowie von der Konzentration dieser Zusätze und von der Meßtemperatur. Zu fragen ist nach den Möglichkeiten einer theoretischen Behandlung.

III. Aggregationskonstanten

Für das Absinken einzelner kugelförmiger Festkörper in homogenen Flüssigkeiten gilt die *Stokes*sche Beziehung. Ihre Anwendung zur Beschreibung der gemessenen Sedimentationskurven führt aber zum Widerspruch mit dem Experiment, indem die Geschwindigkeiten durchweg zu klein gefunden werden, zudem aber auch die relative Reihenfolge auf diesem Wege nicht erhalten werden kann. Grund dafür ist vor allem, daß die Sedimentationsgeschwindigkeit längst nicht in dem Maße, wie es die *Stokes*sche Gleichung in Rechnung stellt, von der Zähigkeit abhängt (diese Abhängigkeit kann, wie sich zeigt, in erster Näherung sogar vernachlässigt werden), dann aber, daß keine unbehinderte Sedimentation stattfindet[6]). Die sedimentierenden Pulverkörner stehen vielmehr in ständiger reger Wechselwirkung miteinander, aggregieren mehr oder minder zu größeren Einheiten, sog. Flocken, die dann als solche sedimentieren. Diese Flocken stellen jedoch während des Sedimentationsvorganges wiederum keine statistischen Gebilde dar, sondern stehen ihrerseits in Wechselwirkung mit noch freien Einzelkörnern und anderen Flocken. Es handelt sich also um einen Gleichgewichtszustand, bei dem sich ein im Durchschnitt konstanter Wert nur durch sich im Mittel aufhebende Hin- und Rückreaktionen von Aggregation und Dispersion einstellt.

Es sei nun vorausgesetzt, daß sich der Einfluß der Art der sedimentierenden Festkörper und der sie umgebenden Flüssigkeit auf den Vorgang der Sedimentation in der eben beschriebenen Wechselwirkung zwischen Aggregation und Dispersion äußere und daß die Sedimentationsgeschwindigkeit nur noch abhänge von der Form des Gefäßes, in dem sich die Suspension befindet, d. h. aber, wenn der Durchmesser des Gefäßes so groß ist, daß Randeffekte in erster Näherung vernachlässigt werden dürfen, von der Fallstrecke[7]). Die jeweils zu durchfallende Strecke ist für die an der oberen Grenze der Suspension befindlichen Teilchen, deren Bewegung allein verfolgt werden kann, durch den Abstand zwischen der momentanen Höhe der Suspension (S_t) und der Höhe des Endsediments (S_∞) gegeben. Wir setzen also wie *Garner* und Mitarb. (9, 10).

$$dS_t/dt = -K(S_t - S_\infty)\,. \qquad [1]$$

Der Proportionalitätsfaktor K von der Dimension ($\sec^{-1}$) sei Aggregationskonstante genannt. Seine Bedeutung soll noch erörtert werden.

Faßt man alle Stufen des Sedimentationsvorganges durch Integration zusammen, so erhält man die Gleichung

$$\int dS_t/(S_t - S_\infty) = -K \int dt\,. \qquad [2]$$

Wird nun $(S_t - S_\infty)$ als effektive Fallstrecke S_F zusammengefaßt, also $(S_t - S_\infty) = S_F$ gesetzt, so folgt:

$$dS_t = dS_F\,. \qquad [3]$$

Daraus ergibt sich die Beziehung

$$\int dS_F/S_F = \ln S_F = -Kt + C \qquad [4]$$

und bei Rücksubstitution von S_F:

$$\ln (S_t - S_\infty) = \ln S_F = -Kt + C\,. \qquad [5]$$

Die Integrationskonstante C läßt sich bestimmen für den Fall $t = 0$; dann ist $S_t = S_0$, dem Ausgangsvolumen der Suspension, und damit

$$\ln (S_0 - S_\infty) = C\,. \qquad [6]$$

Durch Einsetzen in Gl. [5] ergibt sich

$$\ln (S_t - S_\infty) = -Kt + \ln (S_0 - S_\infty) \qquad [7]$$

oder

$$\ln \frac{(S_t - S_\infty)}{(S_0 - S_\infty)} = -Kt\,. \qquad [8]$$

Mit dieser Beziehung ist der Sedimentationsvorgang als Funktion der Sedimentationsdauer t und des jeweiligen Sediment-

[6]) In stark polaren Flüssigkeiten oder bei genügend aktivem Zusatz ist die Aggregation praktisch aufgehoben; die *Stokes*sche Gleichung könnte hier wohl eher angewandt werden, wie sich u. a. darin zeigt, daß die Sedimentationskurven dann einen zunehmend linearen Verlauf nehmen. Man vergleiche auch die Überlegungen von *Garner* (5), *Rehbinder* (6) und *Robinson* (7), sowie die Diskussionsbemerkung von *Mathews* bei *Garner* (8).

[7]) Die Abhängigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit von der Fallstrecke wurde bei Verwendung verschieden hoher Schüttelzylinder auch im Experiment bestätigt (4).

volumens S_t in Abhängigkeit vom Ausgangswert S_0 und dem Endwert S_∞ beschrieben.

Gl. [8] ist nun auf die Meßergebnisse anzuwenden. Ihre Voraussetzung, nämlich relativ unbehinderte Hin- und Rückreaktionen bei der Bildung und Umordnung der Aggregate, ist jedoch im Bereich zwischen $2\,S_\infty$ und S_∞ nicht mehr gegeben, da der freie Raum, der einer sedimentierenden Einheit im Mittel zur Verfügung steht, von $2\,S_\infty$ ab kleiner ist als der von dieser Einheit im sedimentierten Zustand eingenommene.

Die Berechnung der Aggregationskonstanten K erfolgt also im Bereich zwischen S_0 und $2\,S_\infty$ an jeweils zehn gleichmäßig über die Kurve verteilten Meßpunkten. Falls die Ablesewerte dafür nicht ausreichen, wird graphisch interpoliert. Die K-Werte zeigen, besonders für der Grenze $2\,S_\infty$ naheliegende Meßpunkte, eine ansteigende Tendenz, in der sich die schon beginnende Behinderung des Gleichgewichts von Aggregation und Dispersion spiegelt. Der mittlere Fehler der K-Werte liegt meist um 10% (Grenzen $10 \pm 8\%$). Diese Genauigkeit ist für unsere Zwecke ausreichend, zumal die Ablesungen der Sedimentationsgeschwindigkeit mit einem absoluten Fehler behaftet sind, der bisweilen die gleiche Größe erreicht.

Die Sedimentationskurve kann damit durch eine einzige Zahl, die Aggregationskonstante K, charakterisiert und so erst eine Übersicht über die Vielfalt der Kurvenverläufe gewonnen werden, die sich bei gleichzeitiger Aufnahme der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeiten ergeben. Die so erhaltenen Zahlenwerte werden ihrerseits in einem Diagramm nach der Konzentration aufgetragen und zu Kurvenzügen verbunden (in den Abb. ist log. Skala für die Konz. gewählt, da die deutlichsten Effekte im Bereich kleinster Konzentrationen auftreten). Solche Diagramme enthalten Abb. 6 für Sylvin und Steinsalz in Benzol und Abb. 7 für diese Salze in Tetrachlorkohlenstoff. Die Diagramme der dritten Reihe der Abb. 6 z. B. fassen sämtliche Kurven der Abb. 3 und 4 zusammen. An diesen mit Palmitylamin als Zusatz erhaltenen Meßergebnissen soll nun exemplifiziert werden.

Die steil abfallenden Sedimentationskurven in Benzol und in Lösungen niedrigster Konzentrationen (vgl. Abb. 3) liefern hier entsprechend der grobflockigen Struktur des sedimentierenden Pulvers hohe K-Werte. Mit steigender Konzentration des Zusatzes nimmt die Aggregationskonstante zuerst schwach, dann stärker ab und erreicht für jede Temperatur in einem best. Konzentrationsintervall eine minimale Größe. Danach sind die K-Werte in einem größeren Bereich praktisch konstant.

Das Amin wirkt also sedimentationsverlangsamend und dispergierend; nach Durchlaufen eines Bereichs maximaler Ein-

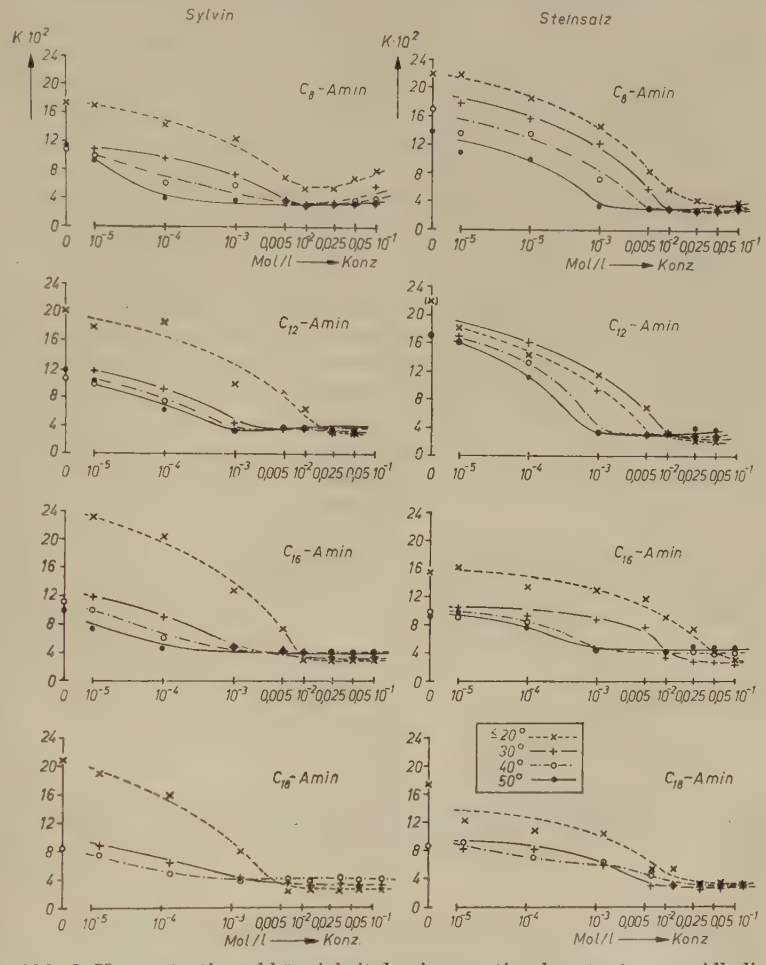


Abb. 6. Konzentrationsabhängigkeit der Aggregationskonstanten von Alkalihalogeniden bei verschiedenen Temperaturen in Lösungen von Aminen in Benzol

wirkung auf die sedimentierenden Gebilde ist diese Wirkung aber zu Ende. Eine Erhöhung der Temperatur, bei der die Sedimentation stattfindet, begünstigt die Zerstörung der Aggregate und wirkt damit wie eine Erhöhung der Konzentration an aktivem Zusatz; bei erhöhter Temperatur sind die Ausgangswerte niedriger und die Endwerte früher erreicht. Die Inversion der Reihenfolge der Sedimentationskurven mit der Temperatur, auf die schon hingewiesen wurde, kann den Diagrammen nun direkt entnommen werden, ebenso die Unterschiede im Verhalten von Sylvin und Steinsalz. Vergleichende Betrachtung der in den Abb. 6 und 7 wiedergegebenen Meßergebnisse – Zusätze sind Amine der Kettenlänge C_8, C_{12}, C_{16} und C_{18} – gestattet also, die Einflüsse der festen Oberflächen, der Lösungsmittel, der Reaktionstemperatur, sowie der Konzentration und der Struktur der aktiven Zusätze gleichzeitig zu verfolgen.

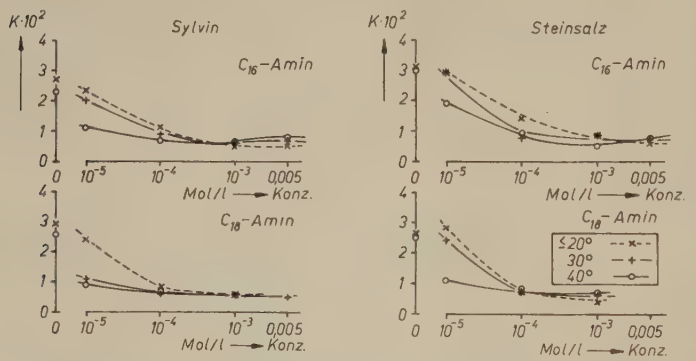


Abb. 7. Konzentrationsabhängigkeit der Aggregationskonstanten von Alkalihalogeniden bei verschiedenen Temperaturen in Lösungen von Aminen in Tetrachlorkohlenstoff

Die Art der Abnahme der K-Werte ist bei den Messungen mit den anderen Aminen in Benzol praktisch gleich der beim C_{16}-Amin. Kettenverlängerung der Amine bewirkt eine Verstärkung der Grenzflächenaktivität, die sich darin äußert, daß der volle Effekt, d. h. die größte Erniedrigung der K-Werte, bei zunehmend geringeren Aminkonzentrationen schon eintritt. Am deutlichsten ist dies bei den niedrigeren Temperaturen. Bei höherer Temperatur treten die Minimalwerte schon bei niedrigeren Konzentrationen auf, und zwar bei Sylvin eher als beim Steinsalz (Tab. 1). (Die Ausnahme beim Übergang von C_{12}- zum C_{16}-Amin bei Steinsalz dürfte ihren Grund im Wechsel der Salze haben; im ersteren Falle ist ein Bergsalz vom Werk Asse, bei letzterem ein p.a.-Salz von Merck untersucht worden. Im Grenzflächenverhalten kommen offenbar auch kleinste Unterschiede in der Oberflächenstruktur des gleichen Salzes noch zum Ausdruck (vgl. Anm. 5).

Tabelle 1

Aminkonzentration am Minimalwert der Aggregationskonstanten der Salze in Benzol-Lösungen bei 20° und 30°

Temp.		Sylvin 20°	Sylvin 30°	Steinsalz 20°	Steinsalz 30°
Amin:	C_8	$2{,}5 \cdot 10^{-1}$	$< 10^{-2}$	$\sim 10^{-1}$	10^{-2}
	C_{12}	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$
	C_{16}	10^{-2}	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$\sim 10^{-1}$	10^{-2}
	C_{18}	$5 \cdot 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$	$\sim 10^{-2}$

Der Einfluß der Temperatur auf die Aggregationskonstanten macht sich mit zunehmender Kettenlänge des Amins mehr im Intervall 20°/30° bemerkbar. Auch die Art der Inversion der Reihenfolge der Kurven ändert sich mit der Amin-Kettenlänge in der Art, daß beim Butylamin – im untersuchten Konzentrationsbereich – noch keine, beim Oktylamin eine teilweise und bei den höheren Aminen eine vollkommene Inversion beobachtet wird, beim Sylvin wiederum schon bei geringeren Konzentrationen als beim Steinsalz. Nach Durchlaufen der minimalen K-Werte tritt des öfteren, mit und ohne Inversion, ein Wiederanstieg der Aggregationskonstante ein.

Auch die Messungen in Tetrachlorkohlenstoff liefern mit der Temperatur abnehmende Aggregationskonstanten. Die minimalen K-Werte sind, entspr. langsamster Sedimentation, schon bei geringeren Amin-Konzentrationen erreicht als in Benzol. Die Abhängigkeit dieser Minima von der Kettenlänge der Amine ist jedoch, wie Tab. 2 zeigt, weniger ausgeprägt als dort.

Tabelle 2

Aminkonzentration am Minimalwert der Aggregationskonstanten der Salze in Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen bei 20° und 30°

Temp.:		Sylvin 20°	Sylvin 30°	Steinsalz 20°	Steinsalz 30°
Amin:	C_8	10^{-3}	$< 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
	C_{12}	10^{-3}	$< 10^{-3}$	—	10^{-3}
	C_{16}	10^{-3}	$< 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
	C_{18}	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$

Sylvin und Steinsalz unterscheiden sich wiederum im Sinne einer stärkeren Grenzflächenaktivität an letzterem. Die verschiedenen Sorten (Bergsalze, p.a.-Salze) der gleichen Salze machen sich in der äußeren

Form der Diagramme der Abb. 8 bemerkbar (bei Steinsalz Übergang von C_{12}- zu C_{16}-Amin; vgl. Anm. 5). Die Erhöhung der Versuchstemperatur wirkt wieder aggregationsvermindernd. Eine Inversion der Reihenfolge der Sedimentationskurven mit der Temperatur wird

Berechnungen der K-Werte der Salze in den bei Zimmertemperatur flüssigen Aminen C_4 und C_8 ergeben mit der Temperatur zunehmende Aggregationskonstanten. An Hand der K-Werte finden also die schon bei der qualitativen Diskussion der Sedimentations-

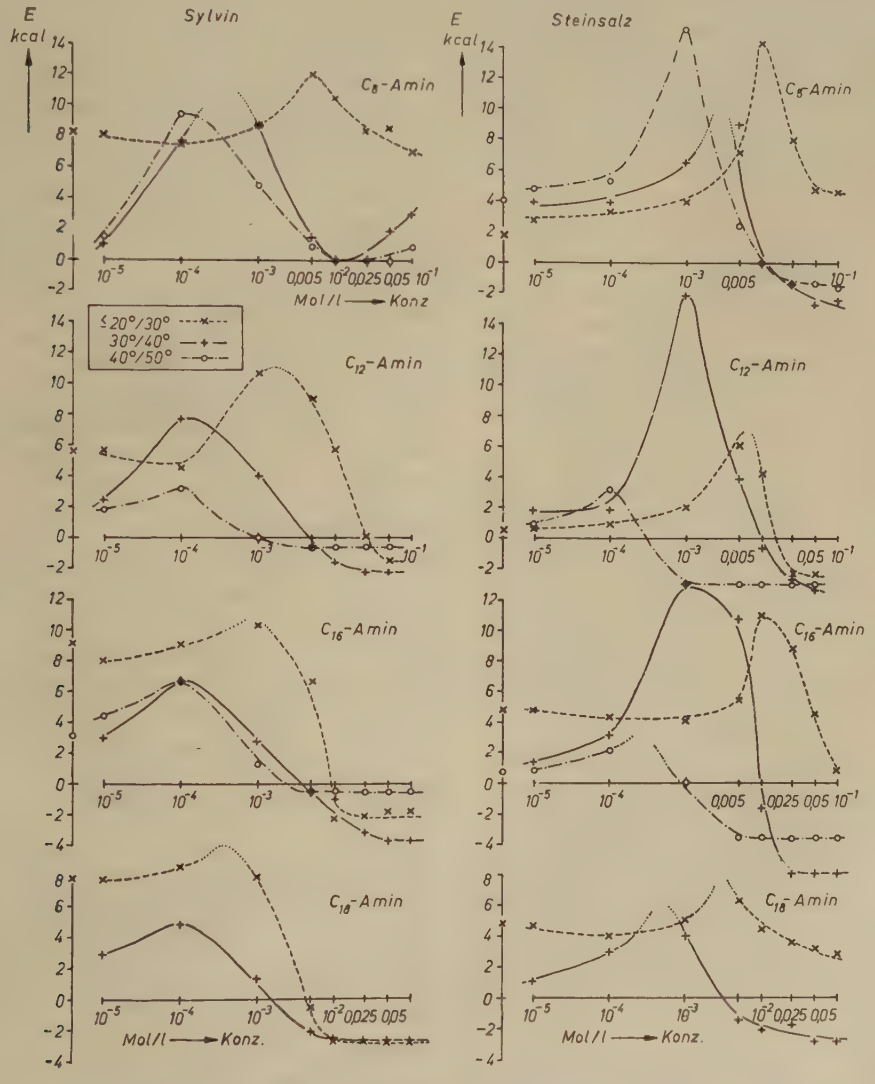


Abb. 8. Konzentrationsabhängigkeit der Haftenergie von Alkalihalogeniden für verschiedene Temperaturen in Lösungen von Aminen in Benzol

im Prinzip auch hier beobachtet. Die schon erwähnte Erhöhung der Sedimentvolumina durch Verbindungsbildung bei höheren Aminkonzentrationen stört jedoch diese Erscheinung, so daß sich eine ausführliche Behandlung nicht lohnt. Aus dem gleichen Grunde wird über Messungen bei höheren Konzentrationen als 0,005 Mol Amin pro Liter Tetrachlorkohlenstoff hier nicht berichtet.

kurven gefundenen Regeln einen quantitativen Ausdruck: Die in Benzol und in Tetrachlorkohlenstoff beobachtete Abnahme der Aggregation mit der Temperatur wird schon durch verhältnismäßig geringe Zusätze so invertiert, daß sich die für die reinen Amine typische Reihenfolge einstellt; bei den Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff ist – wohl wegen seiner stärker entassoziierenden Wirkung –

die Wirkung der Zusätze so stark, daß die Aggregationskonstanten für die reinen Amine unterschritten werden.

Die Bestimmung der Aggregationskonstanten der gleichen Festkörper in einer größeren Anzahl reiner Flüssigkeiten müßte in diesem Zusammenhang von Interesse sein, weil so festgestellt werden könnte, in welchem Maße sich diese Flüssigkeiten den festen Körpern gegenüber derart verhalten, als seien sie polar gebaut. Die Ergebnisse solcher Berechnungen können den Tab. 3 für Sylvin (p.a.-Salz) und Tab. 4 für Steinsalz (p.a.) entnommen werden[8]). Hinzugefügt sind Werte für Benzol und

Tabelle 3

Aggregationskonstanten von Sylvin in verschiedenen Flüssigkeiten

Flüss./Temp.	17°	30°	40°	50°
Hexan	0,143 ←	0,094 ←	0,088 ←	0,076
Cyclohexan	0,095 ←	0,047 ←	0,042 ←	0,041
Benzol	0,207 ←	0,096 ←	0,085 ←	
Tetrachlork.	0,029 ←	0,028 ←	0,026 ←	
Methylacetat	0,043 ↔	0,043 →	0,046 →	0,050
Aceton	0,043 →	0,046 →	0,053 →	0,058
Acetonitril	0,039 →	0,047 →	0,050 →	0,059
Butyronitril	0,025 →	0,030 →	0,035 ←	0,034
Butylamin	0,025 →	0,034 →	0,036 →	0,044
Oktylamin	0,012 →	0,014 →	0,016 →	0,018
Dioxan	0,010 →	0,013 →	0,015 →	0,027
Methanol	0,019 →	0,025 →	0,030 →	0,036
Äthanol	0,011 →	0,016 →	0,018 →	0,020
Propanol	0,005 →	0,008 →	0,010 →	0,013
Butanol	0,005 →	0,008 →	0,009 →	0,012

Tabelle 4

Aggregationskonstanren von Steinsalz in verschiedenen Flüssigkeiten

Flüss./Temp.	17°	30°	40°	50°
Hexan	0,127 ←	0,103 ←	0,101 ←	0,089
Cyclohexan	0,082 ←	0,081 ←	0,077 ←	0,051
Benzol	0,173 ←	0,088 ←	0,086 ←	
Tetrachlork.	0,034 ←	0,031 ←	0,029 ←	
Methylacetat	0,041 ←	0,036 →	0,038 ↔	0,038
Aceton	0,036 →	0,037 →	0,040 →	0,046
Acetonitril	0,034 →	0,044 ↔	0,044 →	0,051
Butyronitril	0,020 →	0,022 →	0,027 ↔	0,027
Butylamin	0,021 →	0,024 →	0,025 →	0,030
Oktylamin	0,009 →	0,010 →	0,012 →	0,014
Dioxan	0,007 →	0,009 →	0,010 →	0,012
Methanol	0,017 →	0,020 →	0,022 →	0,025
Äthanol	0,010 →	0,012 →	0,014 →	0,016
Propanol	0,004 →	0,006 →	0,007 →	0,008
Butanol	0,004 →	0,006 →	0,007 →	0,008

Tetrachlorkohlenstoff, sowie für Oktylamin (und Bergsalz) aus früheren Messungen. Pfeile geben an, ob die Konstanten mit der Temperatur fallen oder steigen; hierin unterscheiden sich die unpolaren von den polaren Flüssigkeiten; der Übergang vollzieht sich beim Methylacetat, dessen polare Gruppe im Molekül stark abgeschirmt ist. Dioxan ordnet sich hier unter die polaren Flüssigkeiten ein, obgleich ihm das Dipolmoment Null zukommt. Die Partialmomente sind jedoch groß und freiliegend; einer durchaus möglichen Anlagerung an der Grenzfläche in der sog. Wannenform (3) entspräche sogar ein noch höheres Gesamtmoment. Das Verhalten des Dioxan als Lösungsmittel, z. B. seine Mischbarkeit mit Wasser, sowie sein elektrokinetisches Verhalten (11) bestätigen die hier gemachten Beobachtungen. Innerhalb der homologen Reihen nehmen die Aggregationskonstanten ebenfalls ab. Hingewiesen sei auch noch auf gewisse Unstetigkeiten im Gang der K-Werte bei den Nitrilen, die früher an diesen Substanzen gemachte Beobachtungen (12) bestätigen. Sylvin unterscheidet sich vom Steinsalz durch höhere Aggregationskonstanten; die Absolutwerte sind aber, worauf schon hingewiesen wurde, stark von der jeweiligen Struktur der Salzoberflächen abhängig.

[8]) Eine Auswahl der zugehörigen Sedimentationskurven ist in Abb. 5 gegeben.

IV. Haftenergie

Nur im Grenzfall sedimentieren in ein flüssiges Medium eingebrachte Festkörperkörner bestimmter Größe in ihrer im trockenen Pulver vorliegenden Form. Meist bilden sich nach Zusammentreffen der ursprünglichen Einzelteilchen mehr oder minder große Aggregate. Für die Zusammenstöße ist besonders durch das Umschütteln ausreichend gesorgt. Es kann also damit gerechnet werden, daß praktisch jedes Teilchen Gelegenheit hatte, mit anderen bzw. Aggregaten zusammenzustoßen. Der für die Sedimentation maßgebliche endgültige Aggregationszustand stellt sich ein, sobald das die Suspension enthaltende Gefäß nicht mehr bewegt wird, wobei ebenso wie weitere Aggregation auch ein Wiederzerfall schon gebildeter Aggregate stattfinden kann.

Die Bildung und Auflösung der Aggregate hängt von der Energie ab, mit der irgendwie zusammengetroffene Teilchen aneinanderhaften. Ist diese Energie hoch, so schließen sich die festen Körner in der Flüssigkeit leicht mit ihresgleichen zusammen, ist sie gering oder gar verschwindend, so reicht schon die kleinste Störung aus, um eventuell bestehende Grenzflächenhaftungen wieder zu lösen. Im Fall verschwindender oder negativer Energiewerte werden sich entflockte, d. h. soweit dies in dem betr. System möglich ist, relativ stabile Suspensionen ausbilden.

Der Proportionalitätsfaktor K in den Gl. [1]–[8] ist, wie oben dargestellt wurde, als Maß der Stärke der Aggregation zu verstehen. Die Aggregationskonstante ist demnach von der eben genannten Haftenergie abhängig, und zwar, entsprechend *Garner* (l. c.) (9), gemäß der Beziehung

$$K = k \cdot e^{E/RT}. \qquad [9]$$

In dem Faktor k gehen die Form der sedimentierenden Gebilde, sowie der mittlere Abstand und der Diffusionskoeffizient der Körner im flüssigen Medium und damit die Zähigkeit der betr. Flüssigkeit und die Dichtedifferenz zwischen Festkörper und Flüssigkeit in die Gleichung ein.

Die Energie E, die hier als molare Größe auftritt, soll auf N_L molekulare Haftstellen bezogen sein. Sie kann, wenn Bindungen verschiedener Größe vorliegen, als der für ein best. Temperaturintervall mittlere Wert verstanden werden. – Die Aggregationskonstante und Haftenergie verbindende Beziehung [9] soll nun dazu dienen, diese Energie rechnerisch zu erfassen. Grundlage dazu stellen die Messungen der Temperaturabhängigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit dar, aus denen die Temperaturabhängigkeit der Aggregationskonstanten berechnet wurde.

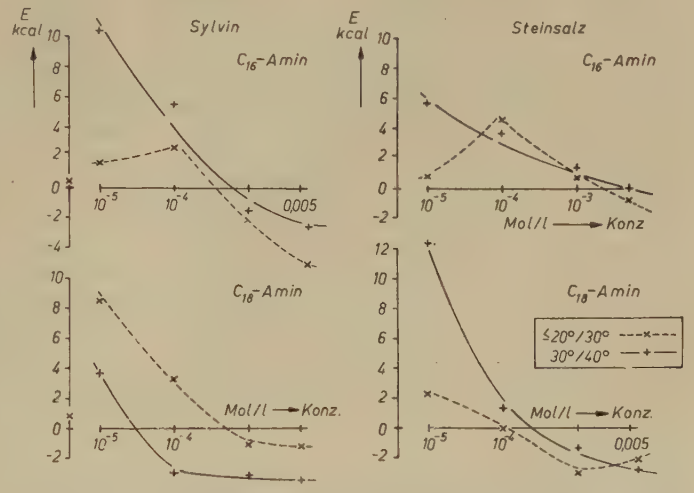


Abb. 9. Konzentrationsabhängigkeit der Haftenergie von Alkalihalogeniden für verschiedene Temperaturen in Lösungen von Aminen in Tetrachlorkohlenstoff

Beziehung [9] läßt sich umformen zu der Gleichung

$$\ln K = \ln k + E/RT. \qquad [10]$$

Die Temperaturabhängigkeit des Faktors k darf hier, da sie nur logarithmisch eingeht, neben der des anderen Summanden vernachlässigt werden. Beim Differenzieren nach der Temperatur fällt k als Konstante weg, und man erhält:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{E}{RT^2}. \qquad [11]$$

Mit Gl. [11] kann die Haftenergie E aus der Temperaturabhängigkeit der Aggregationskonstanten K berechnet werden.

Der negative Temperaturkoeffizient von K (vgl. Abb. 6 u. 7) liefert nach Gl. [11] positive Haftenergien; d. h., die betr. Aggregate sind stabil. Die Temperaturabhängigkeit von K verschwindet, wenn K seinen Minimalwert erreicht oder überschritten hat. Die Dispergierung der festen Körner bedarf dann keiner Energiezufuhr und ist, bei positivem Temperaturkoeffizient von K sogar energetisch, begünstigt.

Ist die Energie der einzelnen Haftstellen nicht gleich hoch und kann eine best. Anzahl Bindungen schon bei tiefen, eine andere erst bei höheren Temperaturen gelöst werden, so wird die Haftenergie nicht über größere Temperaturbereiche hin konstant sein. Wird sie aber noch für begrenzte, nicht zu große Temperaturintervalle als konstant angesehen, so lassen sich Aussagen über die Temperaturempfindlichkeit der Haftenergie gewinnen.

Die den Aggregationskonstanten der Abb. 6 und 7 zugehörigen Haftenergien sind für die einzelnen Temperaturintervalle in den Abb. 8 und 9 wiedergegeben.

Die Haftenergien durchschreiten in fast allen Fällen Maxima und fallen dann zu minimalen Werten ab. – Die Messungen in Benzol als Lösungsmittel liefern die übersichtlichsten Ergebnisse. Die Maxima verschieben sich mit steigender Temperatur zu kleineren Konzentrationen hin. Dies bedeutet, daß in der unpolaren Flüssigkeit und der verdünntesten Lösung (10^{-5} n/l) für die einzelnen Temperaturstufen vergleichbar große Haftenergien erhalten werden, daß aber bei einer höheren Konzentration ein Maximum dieser Energie, zuerst im oberen, bei weiterer Erhöhung im mittleren und schließlich im unteren Temperaturintervall, auftritt. Nach den Maximis wird jeweils ein steiler Abfall zu minimalen Haftenergien errechnet.

Die gegenseitige Haftung der Einzelkörner im flockenartigen Aggregat ist also bei einer

best. Konzentration an grenzflächenaktivem Zusatz besonders hoch, fällt aber schnell zum Wert Null ab und geht dann oft zu negativen Werten über; dies tritt bei um so niederer Konzentration ein, je höher die Temperatur ist. Die Veränderung der fest-flüssigen Grenzfläche infolge Anlagerung der aktiven Verbindung erfolgt offenbar so, daß die Bedeckung des Festkörpers schließlich zu einer vollkommenen Isolierung der Einzelkörner führt. Kurz vor der Konzentration, bei der dies erreicht ist, verstärken sporadisch angelagerte Aminmoleküle unter Umständen die Haftung der festen Flächen durch zwischenmolekulare Verankerung in der Art, wie sie auch die Stabilität von Oberflächenfilmen bewirkt. Dabei kann durchaus ein Teil der Körner, für die die Anlagerung weitergegangen ist, schon von den Aggregaten abgespalten sein und eine Erniedrigung der mittleren Sedimentationsgeschwindigkeit gegenüber den im reinen Lösungsmittel beobachteten Werten bewirken. Der Zustand besonders starker Temperaturabhängigkeit der Aggregation stellte dann die Vorstufe einer Art Oberflächenbedeckung dar, die kein Aneinanderhaften der Festkörper mehr zuläßt.

Zur Erhöhung der Haftenergie kann aber auch die Arbeit beitragen, die als Entassoziierungsarbeit der Amine in dem betr. Lösungsmittel aufzubringen ist. Diese muß, da mit wachsender Konzentration das Gleichgewicht zugunsten der assoziierten Moleküle verschoben wird, ebenfalls mit der Konzentration zunehmen, wird sich aber, sobald die Anlagerung beendet ist oder auch Übermoleküle angelagert werden, nicht mehr bemerkbar machen. [Bisherige Untersuchungen der Assoziationsverhältnisse der Amine in org. Lösungsmitteln führten noch nicht zur abschließenden Klärung dieser Frage (13, 14, 15).] Ein Maximum der Haftenergie zeigt aber auf jeden Fall beginnende starke Grenzflächenadsorption an.

Die Maxima verschieben sich mit zunehmender Kettenlänge der Amine, wie zu erwarten, nach niederen Konzentrationen hin. Für Sylvin liegen sie bei niedrigeren Konzentrationen als bei Steinsalz, was wiederum auf die vorzügliche Beeinflussung des Sylvin durch die Amine hinweist. Zahlenangaben entnehme man der Tab. 5. Über die exakte Größe der Haftenergie kann, besonders für die Maxima, noch keine endgültige Aussage gemacht werden; um sie zu erfassen, bedürfte es einer größeren Anzahl Meßpunkte. Im Durchschnitt liegen die Energiewerte für das untere Temperaturintervall z. B. bei etwa 5, maximal bei etwa 15 kcal/Mol molekulare Haftstellen.

Die Lage der Maxima der Haftenergie konnte bei den Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff weniger genau ermittelt werden, da sie infolge der hier noch ausgeprägteren Grenzflächenaktivität der Amine in noch niedrigere Konzentrationsbereiche fallen und nicht gerade an den Stellen zu liegen brauchen, für die Meßpunkte vorliegen. Bei Temperatursteigerung und Kettenverlängerung der Amine verlagern sich, wie Tab. 6 zeigt, auch hier die Maxima zu kleineren Konzentrationen hin. Die Unterschiede im Verhalten von Sylvin und Steinsalz kommen hier bei den Aminen mit kurzer Paraffinkette (C_8, C_{12}) besser zum Ausdruck als bei den längerkettigen. Dies ist eine Parallele zu den Flotationsversuchen von Kapitel I, wo sich die Unterschiede im Verhalten der beiden Salze mit zunehmender Kettenlänge der Amine ebenfalls verwischen, und wird darauf

Tabelle 5

Aminkonzentration am Maximum der Haftenergie bei Sylvin und Steinsalz in Benzol-Lösungen

Temperatur	Sylvin ≤ 20°/30°	Sylvin 30°/40°	Sylvin 40°/50°	Steinsalz ≤ 20°/30°	Steinsalz 30°/40°	Steinsalz 40°/50°
Amin: C_8	$5 \cdot 10^{-3}$	$< 10^{-3}$	$> 10^{-4}$	10^{-2}	$< 5 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
C_{12}	$> 10^{-3}$	$> 10^{-4}$	10^{-4}	$> 5 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	10^{-4}
C_{16}	$< 10^{-3}$	$> 10^{-4}$	10^{-4}	10^{-2}	$> 10^{-3}$	$> 10^{-4}$
C_{18}	$\ll 10^{-3}$	10^{-4}	—	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$< 10^{-3}$	—

Tabelle 6

Aminkonzentration am Maximum der Haftenergie für Sylvin und Steinsalz in Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen

Temperatur	Sylvin ≤ 20°/30°	Sylvin 30°/40°	Sylvin 40°/50°	Steinsalz ≤ 20°/30°	Steinsalz 30°/40°	Steinsalz 40°/50°
Amin: C_8	10^{-4}	$(\sim 10^{-4})$	$(\sim 10^{-5})$	$(<) 10^{-3}$	10^{-4}	10^{-4}
C_{12}	10^{-4}	10^{-4}	$\sim 10^{-5}$	—	10^{-4}	10^{-4}
C_{16}	10^{-4}	$\sim 10^{-5}$	—	10^{-4}	$\sim 10^{-5}$	—
C_{18}	$\sim 10^{-5}$	$\sim 10^{-5}$	—	$\sim 10^{-5}$	$\sim 10^{-5}$	—

zurückzuführen sein, daß das unterschiedliche Verhalten der beiden Salze in den Bereich kleinster Konzentrationen fällt, wo es nicht mehr genau erfaßt wird. Dafür spricht, daß zwar die Zahlenangaben der Tab. 6 bei Sylvin und Steinsalz mit Palmityl- an Sylvin und Steinsalz auftreten, wobei, besonders bei der Konzentration 10^{-4} Mol Amin/l Lösungsmittel, der als Folge der Anlagerung zu verstehende Aggregatzerfall beim Sylvin bedeutend schneller eintritt als beim Steinsalz (16). Die Größe der für die Tetrachlor-

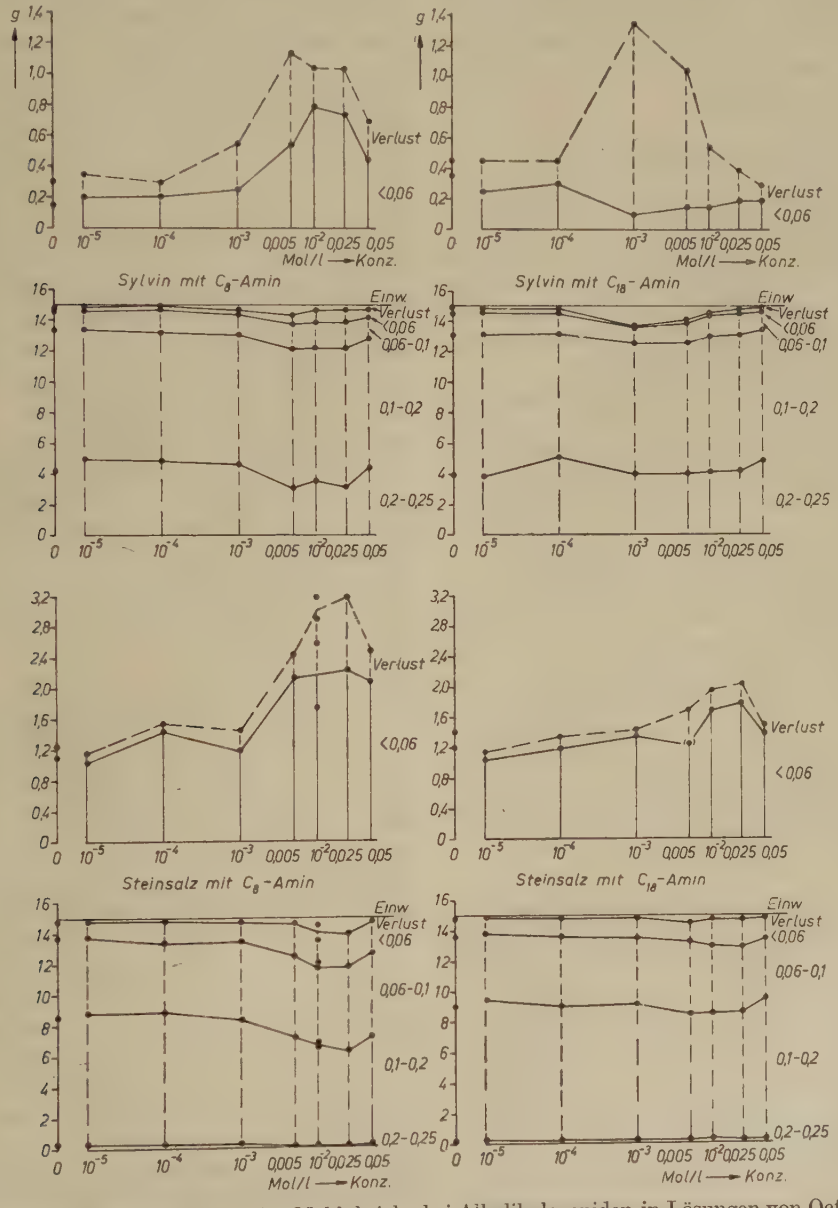


Abb. 10. Konzentrationsabhängigkeit des Mahlabriebs bei Alkalihalogeniden in Lösungen von Octyl- und Stearyl-Aminen in Tetrachlorkohlenstoff

und Stearylamin übereinstimmen, nicht aber die zugehörigen Diagramme der Abb. 9. Untersuchungen der Zeit- und Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentationsgeschwindigkeit zeigen zudem, daß Unterschiede in der Anlagerungsdauer der Amine

kohlenstoff-Lösungen erhaltenen Haftenergie beträgt im Durchschnitt 2–4, im Maximum etwa 10 kcal/Mol Bindestellen.

Haftenergien können auch aus der in Tab. 3 und 4 angegebenen Temperaturabhängigkeit der Aggregationskonstanten

der Salze in den verschiedenartigen Flüssigkeiten bestimmt werden. Bei Anwendung der Gl. [11] ergeben sich für alle unpolar gebauten Flüssigkeiten – außer Dioxan – positive Haftenergien; bei Normalbedingungen bilden sich also flockige Aggregate. In den Flüssigkeiten mit polarem Bau und dem Dioxan werden die festen Körper unter Freisetzung von Energie dispergiert; so entstehen die unter den gegebenen Bedingungen möglichst stabilen Suspensionen.

V. Mahlung und dynamische Flotation

Bei der Mahlung von Festkörpern in Flüssigkeiten werden neue festflüssige Grenzflächen gebildet. Es besteht also kein prinzipieller Unterschied zwischen dem Zerteilen der Körner beim Mahlen und dem Zerteilen von Aggregaten aus solchen Körnern, falls sich die Festkörper echt berühren.

Bei den Messungen der Sedimentationsgeschwindigkeiten, die Aufschluß über die Aggregationsverhältnisse geben, kann immer Gleichgewicht in der Besetzung der Grenzflächen durch die Amine vorausgesetzt werden, da den entspr. Versuchen Messungen der Sedimentvolumina vorausgehen, bei denen die Einstellung konstanter Endvolumina abgewartet wird. Die Messungen der Mahlung können jedoch unmittelbar mit den frisch bereiteten und den Salzen erst zugefügten Aminlösungen durchgeführt werden. Zu der bei den Sedimentationsgeschwindigkeiten beobachteten Bevorzugung des Sylvin bei der Anlagerung der Amine kann dann die schon erwähnte Selektivität kommen, die auf der unterschiedlichen Anlagerungsdauer beruht.

Als für die Mahlversuche zweckmäßig erweist sich folgende Methode: In Glasflaschen mit Weithals-Normalschliffstopfen, die mehrfach gereinigt und gut getrocknet werden, wird jeweils 15 g Salz der Körnung 0,2 bis 0,25 mm eingewogen. Zu den ebenfalls frisch getrockneten Salzproben werden jeweils 50 Glaskugeln von etwa 4 mm Durchmesser und gleichem Gesamtgewicht, sowie je 40 ccm reine Flüssigkeit oder Lösung gegeben; in den fest verschlossenen Flaschen wird dann 20 min lang maschinell geschüttelt. Nach Absaugen der Flüssigkeit von den Salzproben werden diese getrocknet und in einem groben Siebe von den Glaskugeln getrennt. Das Zerlegen der gemahlenen Proben in Fraktionen verschiedener Körnung erfolgt durch Sieben von Hand. – Bei diesen Versuchen ist mit peinlicher Genauigkeit zu verfahren, weil gerade die feinsten Siebfraktionen Belege stärkster Beeinflussung sind und für die Größe der neuentstehenden Oberfläche besonders stark ins Gewicht fallen.

Die Ergebnisse von je 16 Messungen des Mahlabriebs von Sylvin und Steinsalz sind der Abb. 10 zu entnehmen. Lösungsmittel der Amine (Oktyl- und Stearylamin der Konz. 10^{-5} bis 0,05 Mol/l Lösung) ist Tetrachlorkohlenstoff p.a. u. f. d. Chrom. (Merck). Die Salze sind frisch bezogene p.a.-Ware (Merck). Mikroskopische Prüfung ergibt auffallende Unterschiede derart, daß die Kristalle des Sylvin einheitliche kleine Stücke darstellen, unter denen quader- und nadelförmige Gebilde vorherrschen, die Körner des Steinsalz aber Spalte und Risse nach den Würfelflächen in solchem Maße zeigen, daß die Kristalle oft mehr Aggregaten aus solchen als einheitlichen Gebilden gleichen[9]).

In Abb. 10 sind die Siebanalysen aufgetragen, d. h. die Menge Salz der einzelnen Fraktionen (in g) gegen die Konzentration an aktivem Zusatz; dabei werden folgende Körnungen unterschieden: 0,2–0,25 mm (Ausgangsfraktion), 0,1–0,2 mm, 0,06–0,1 mm und $< 0{,}06$ mm; die Differenz (Ausgangsgewicht – Summe der Gewichte der Kornfraktionen) wird als „Verlust" ebenfalls angegeben. – Außer diesen Siebanalysen enthält die Abb. 10 noch Diagramme, die die Fraktionen $< 0{,}06$ mm und den „Verlust" in größerem Maßstab darstellen, Diese Fraktionen sind besonders wichtig, da ihre Abhängigkeit von der Konzentration der Zusätze stark ausgeprägt und ihre spezifische neuentstandene Oberfläche besonders groß ist. Daß der Verlust nur zum geringsten Teil einen von Zufälligkeiten der Messung abhängigen, im Mittel konstanten Wert darstellt, erweisen sämtliche Messungen. In bestimmten Konzentrationsbereichen sind die Verluste durchweg größer als in anderen; ihre Größe hängt davon ab, wieviel äußerst feines Material bei der Mahlung gebildet wird, das beim Umfüllen der Proben als Staub verloren geht.

Bei der Mahlung von Sylvin in den Lösungen von Oktylamin tritt die stärkste Bildung von Feinkorn bei der Konzentration 0,005 bis 10^{-2} Mol Amin/l Lösung auf; das entsprechende Maximum für Steinsalz liegt erst bei etwa 0,025 n/l. Die Siebanalysen lassen die Gebiete stärkster Beeinflussung bei den betreffenden Konzentrationen an dem hier besonders unstetigen Verlauf der die Fraktionsgrenzen kennzeichnenden Linien erkennen.

Stearylamin wirkt qualitativ im gleichen Sinn. Sylvin wird bei 10^{-3} n/l, Steinsalz wiederum bei etwa 0,025 n/l am stärksten beeinflußt. Auffällig ist, daß die Fraktion $< 0{,}06$ bei Sylvin im betreffenden Bereich keinen maximalen, sondern einen minimalen Wert hat. Die Annahme, es seien die Körner hier von stark haftendem Amin derart bedeckt, daß sie gegen die Mahlung durch eine Art Grenzflächenschmierung (15) geschützt sind, dürfte hier aber nicht zutreffen. Denn das Diagramm der Siebanalyse weist einen Extremwert auf, und auch der „Verlust" zeigt

[9]) Dieses Steinsalz ließ sich durch Sieben nicht vollkommen auf die genannte Korngröße homogenisieren, weil infolge der Siebbewegung immer wieder einige der vorgespaltenen Körner zerfielen. So muß mit etwas feinerem Korn schon beim Ansatz gerechnet werden.

ein ausgeprägtes Maximum. Demnach ist ein Abrieb von besonderer Feinheit und Oberflächengröße entstanden. – Eine Folge der oben erwähnten besonderen Kristallstruktur des Steinsalzes ist, daß bei ihm die absolute Größe des Abriebs die beim Sylvin übertrifft. Die relative Erhöhung des Abriebs mit wachsender Konzentration des mahlaktiven Zusatzes ist aber beim Sylvin am stärksten.

Die bevorzugte Anreicherung des Amins an der Grenzfläche Sylvin – organische Lösung kommt auch in den Ergebnissen der Untersuchung der dynamischen Flotation (16) zum Ausdruck.

Diese sind in einer Laboratoriums-Flotationsmaschine mit einer Flotationszelle von 200 ccm Fassungsvermögen für Flotationslösung ausgeführt; Lösungsmittel ist Tetrachlorkohlenstoff, Sammler Stearylamin in den Konzentrationen 10^{-5} bis 10^{-2} Mol/Liter, Schäumer Siliconöl Bayer 300; die verwandten p.a.-Salze (je 20 g) haben die Körnung 0,1 bis 0,2 mm. Die Versuche werden wiederum sofort nach Zufügen der Aminlösungen begonnen.

Die Flotation des Sylvin setzt nun schon bei der Konzentration 10^{-5} n/l Stearylamin ein, bedarf jedoch der höchsten hierbei verwandten Schäumermenge (6 Tropfen, d. h. etwa 50 mg Siliconöl pro 200 ccm Lösung); Steinsalz flotiert dann nicht. Bei 10^{-4} n/l Amin ist die Flotation des Sylvin schon ausgeprägt und beginnt mit geringerer Schäumermenge, die des Steinsalzes aber noch sehr schwach und bedarf noch der höchsten Schäumerkonzentration. Bei der nächsthöheren Aminkonzentration (10^{-3} n/l) wird dann – und zwar für beide Salze zugleich – schon der maximale Flotationsaustrag bei geringster Schäumermenge (2 Tr.) beobachtet. Eine weitere Erhöhung der Aminzusätze bringt nur noch unbedeutende Verschiebungen dieser Verhältnisse.

Die Unterschiede in der Beeinflussung von Sylvin und Steinsalz machen sich also bei diesem dynamischen Flotationsverfahren und bei Verwendung langkettiger Amine deutlicher bemerkbar als bei der statischen Flotation in Schüttelzylindern. Auch die Messungen der Mahlung ergeben Unterschiede im Grenzflächenverhalten der Salze, die mit Hilfe von Sedimentation, statischer Flotation und Sedimentationsgeschwindigkeit nicht zu erkennen sind. Grund dafür können Unterschiede in den Anlagerungsgeschwindigkeiten an verschiedenartigen Salzoberflächen sein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds für Chemie sei für die Bereitstellung von Mitteln gedankt.

Zusammenfassung

Messungen der Sedimentation und Flotation in Schüttelzylindern, sowie von Sedimentationsgeschwindigkeiten, geben Einblick in die Abhängigkeit dieser durch die Vorgänge an den Grenzflächen bestimmten Erscheinungen von der Struktur der festen Körper und der sie umgebenden Flüssigkeiten und besonders von der Art und Konzentration grenzflächenaktiver Zusätze. Aus den Sedimentationskurven können sog. Aggregationskonstanten gewonnen werden, die die Bildung flockenförmiger Aggregate fester Körner in den betr. Flüssigkeiten charakterisieren, aus der Temperaturabhängigkeit dieser Aggregationskonstanten werden sog. Haftenergien, d. h. Aussagen über die Stabilität der betr. Aggregate, erhalten. Der Einfluß der grenzflächenaktiven organischen Aminoverbindungen ist in allen Fällen sehr ausgeprägt, am deutlichsten aber bei dynamischen Verfahren wie bei Messungen des Mahlabriebs und der kontinuierlichen Flotation.

Schrifttum

1) *Bischoff*, E., Diss. (Freiburg i. Br. 1958).
2) *Singewald, A.*, Diss. (Berlin 1957).
3) *Wolf, K. L.* und *E. Bischoff*, Proc. Sec. Int. Congr. Surf. Act., III, 252, (London 1957/58).
4) *Wolff, R.*, Kolloid-Z, **150**, 72 (1957).
5) *Garner, F. H., C. W. Nutt* u. *M. F. Mohtadi*, J. Inst. Petr. **38**, 986 (1952).
6) *Rehbinder, P.*, Z. phys. Chem, A. **146**, 63 (1930).
7) *Robinson, C. S.*, Ind. Eng. Chem. **18**, 869 (1926).
8) *Baddeley, A. R. W., A. H. Nissan* und *F. H. Garner*, J. Inst. Petr, **35**, 141 (1949).
9) *Garner, F. H., C. W. Nutt* und *M. F. Mohtadi*, J. Inst. Petr. **39**, 677 (1953).
10) *Garner, F. H., M. F. Mohtadi* und *C. W. Nutt*, Nature **172**, 259 (1953),
11) *Wolf, K. L.* und *E. Bischoff*, Kolloid-Z. **149**, 116 (1956).
12) *Wolf, K. L.*, Dtsch. Farben-Z. **1954**, 377.
13) *Copley, M. C., G. Ginsberg, G. F. Zellhofer* und *C. S. Marvel*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 245 (1941).
14) *Ralston, A. W., C. W. Hoerr, W. C. Pool* und *H. J. Harwood*, J. org. Chem. **9**, 102 (1944).
15) *Gauditz, I. L.* und *R. Ramsauer*, Kolloid-Z. **109**, 123 (1944).
16) *Bischoff, E.* u. *K. L. Wolf*, Freiberger Forschungshefte (1959).
17) *Götte A.* u. *H. Steinbach*, Aachener Blätter, **9**, 1 (1959).

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften Sofia (Bulgarien)

Über den elektrostatischen und van der Waalsschen zusätzlichen Druck in wässerigen Schaumfilmen

Von A. Scheludko und D. Exerowa

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 5. August 1959)

Die moderne quantitative Theorie der langsamen Koagulation der suspensoïden Kolloide denkt sich diese als Ergebnis der Wechselwirkung der Teilchen hervorgerufen durch die *van der Waals*schen Kräfte und der elektrostatischen Abstoßung zwischen den diffusen elektrischen Schichten an den Teilchenoberflächen. Diese Ansicht ist besonders ausführlich von *Overbeek* in dem Buch von *de Kruyt* (1) dargelegt. Die wichtigste experimentelle Bestätigung dieser Theorie liegt in der Erklärung der *Schulze-Hardy*schen Regel für den Einfluß der Ionenvalenz des koagulierenden Elektrolyten auf die Koagulationsgeschwindigkeit. Das Übereinstimmen der Theorie mit dem Experiment erschöpft in diesem Falle jedoch nicht die Frage, da bei der theoretischen Behandlung dieser Regel wichtige in der Theorie vorkommende Konstanten eliminiert werden und ihre Bestimmung und Untersuchung auf diesem Wege nicht möglich erscheint. Dieser Umstand hat uns veranlaßt, eine direkte Prüfung der Theorie der gegenseitigen Wechselwirkungen in einer freien dünnen flüssigen Schicht zu unternehmen. Eine solche Schicht, die fast ideal planparallel ist, stellt nämlich, wenn sie genügend klein ist (2), ein besonders einfaches und bequemes Objekt zu diesem Zwecke dar. Für ausreichend verdünnte Lösungen kann außerdem der durch die *van der Waals*schen Kräfte hervorgerufene Effekt als Ergebnis der Wirkung intermolekularer Kräfte von einer einzigen Art dargestellt werden.

Es kann leicht gezeigt werden, daß die zusätzliche Energie einer dünnen Schicht der Energie der Wechselwirkung zweier großen Phasen, die durch eine Spalte von der Dicke eben dieser dünnen Schicht getrennt sind, gleich ist. Das von uns gewählte Modell ist also dem in der Theorie der langsamen Koagulation behandelten Objekte äquivalent. Um dies zu beweisen, wollen wir folgenden isothermen Kreisprozeß durchführen:

1. Wir trennen von der großen Phase eine dünne planparallele Schicht (mit Dicke h) in die Unendlichkeit ab, wobei wir die Arbeit $A_{h,\infty}$ leisten. 2. In der restlichen großen Phase bilden wir eine planparallele Spalte mit der Dicke h der dünnen Schicht, indem wir die beiden Hälften dieser Phase auf die Entfernung h auseinanderführen. Dabei wird die Arbeit $A_{\infty,\infty}(h)$ geleistet (auch diese Arbeit wäre der doppelten freien Oberflächenenergie der großen Phase gleich, wenn beide Hälften genügend weit von einander entfernt wären). 3. Wir führen die vorher abgetrennte dünne Schicht in die Spalte ein, wobei wir die Arbeit $2\,A_{h,\infty}$ gewinnen und den Ausgangszustand des Systems wiederherstellen, so daß

$$A_{h,\infty} + A_{\infty,\infty}(h) - 2\,A_{h,\infty} = 0$$

und also

$$A_{h,\infty} = A_{\infty,\infty}(h)$$

was zu beweisen war.

Die Arbeit für den Anschluß der dünnen Schicht an den beiden großen Phasen ist nur dann gleich $2\,A_{h,\infty}$, worauf mich *B. W. Derjaguin* aufmerksam gemacht hat, wenn volle Additivität der intermolekularen Kräften vorhanden ist. Gerade hier besteht vielleicht ein gewisser Unterschied zwischen der flachen Schicht und der Spalte. Übrigens, soweit die Theorie der langsamen Koagulation auf diesem Additivitätsgrundsatz aufgebaut ist, ist diese vereinfachende Vermutung zulässig.

Bei Filmen von wässerigen Elektrolytlösungen erfordert die Theorie für das von uns gewählte Modell, daß der zusätzliche Druck π als Summe zweier Summanden gegeben werden soll:

$$\pi = \pi_{el} + \pi_{vw} \qquad [1]$$

π_{el} = der durch die elektrostatische Wechselwirkung der elektrischen Doppelschichten hervorgerufene zusätzliche Druck

π_{vw} = der durch *van der Waals*sche Kräfte hervorgerufene zusätzliche Druck.

Für π_{el} wurden ziemlich komplizierte Ausdrücke vorgeschlagen, z. B. von der von uns früher (3) benutzten Art. Wie jedoch die Berechnungen zeigen, ist es in vielen Fällen

möglich, mit genügender Genauigkeit

$$\pi_{el} = 64\, n\, k\, T\, \gamma^2\, e^{-\varkappa h} \qquad [2]$$

zu setzen:

n = Konzentration des 1–1-wertigen Elektrolyten in Molekeln pro cm³,

k = *Boltzmann*sche Konstante,

T = abs. Temperatur,

$$\gamma = \frac{\exp \frac{e}{2\,k\,T} \cdot \varphi_0 - 1}{\exp \frac{e}{2\,k\,T} \cdot \varphi_0 + 1}$$

(φ_0 ist das Potential der diffusen Schicht, e = el. Elementarladung),

$$\frac{1}{\varkappa} = \sqrt{\frac{\varepsilon\, kT}{8\,\pi\, n\, e^2}}$$

= Dicke der diffusen Schicht (ε die dielektrische Konstante des Wassers,

h = Dicke der planparallelen Schicht der wässerigen Lösung.

Bei jeder Anwendung des angenäherten Ausdrucks [2] haben wir ihn mit der genauen parametrischen Formel verglichen (3). Dabei stellte es sich heraus, daß in allen in dieser Arbeit erwähnten Fällen die Formel [2] eine genügend gute Approximation darstellte.

Für π_{vw} wird gewöhnlich ein Ausdruck von der Art

$$\pi_{vw} = -\frac{K}{h^3} \qquad [3]$$

angenommen. Dieser Ausdruck entspricht einer intermolekularen Wechselwirkung, die der sechsten Potenz der Entfernung umgekehrt proportional ist. Wie in (4) im Zusammenhang mit dem Effekt der „Retardation" hervorgehoben worden ist, soll für größere Entfernungen ein anderes Gesetz benutzt werden, nämlich proportional $1/r^7$. Dies führt zu einer Änderung im Ausdruck [3], indem h in vierter Potenz erscheint (5). Da jedoch die von uns untersuchten Filme stets dünner als 10^{-5} cm waren, scheint es, daß der Retardationseffekt, wenigstens in erster Näherung, unberücksichtigt bleiben kann.

Auf diese Weise kommen wir zum Ausdruck

$$\pi = 64\, n\, kT\, \gamma^2\, e^{-\varkappa h} - \frac{K}{h^3}, \qquad [4]$$

den wir im folgenden einer experimentellen Überprüfung unterzogen haben.

Der Ausdruck [4] erhält bei niedrigen Elektrolytkonzentrationen (d. h. wenn $1/\varkappa$ groß ist) und für genügend große h folgende Gestalt

$$\pi = \pi_{el} = 64\, n\, k\, T\, \gamma^2\, e^{-\varkappa h}. \qquad [4']$$

Bei diesen Bedingungen ist eine Untersuchung des elektrostatischen Effektes möglich. Es wurde bereits von *Derjaguin* und *Titijewskaia* (6) gezeigt, daß die Wirkung dieses Effektes sich in der Bildung von Gleichgewichtsschaumfilmen äußert, falls der äußere Kapillardruck P_0 vollständig durch die elektrostatische Abstoßung kompensiert wird ($\pi = P_0$). Dieser spezielle Fall läßt eine experimentelle Überprüfung von [4'] durch Untersuchung der Gleichgewichtsdicken der Schaumfilme bei konstantem äußeren Druck in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration zu. Vor kurzem haben wir solche Messungen (3) durchgeführt und dabei eine sehr gute Übereinstimmung mit der Theorie gefunden.

Bei hohen Elektrolytkonzentrationen, wenn die diffusen Schichten unterdrückt sind und π_{el} entsprechend klein (bei genügend dicken Filmen) ist, ist es möglich, π_{el} zu eliminieren, so daß

$$\pi = \pi_{vw} = -\frac{K}{h^3}. \qquad [4'']$$

Wir haben auch diesen Fall untersucht (7). Leider waren jedoch die erzielten Werte von π_{vw} sehr klein, und bei dem damals benutzten Verfahren war es nicht möglich, zu sicheren Ergebnissen in bezug auf die Art der Abhängigkeit $\pi_{vw} = f(h)$ zu gelangen.

Vom besonderen Interesse ist die Untersuchung bei mittleren Elektrolytkonzentrationen, wo π_{el} und π_{vw} mit vergleichbaren Werten erscheinen. In diesem Falle ist es möglich, gleichzeitig zwei Methoden zu benutzen: Messung von Gleichgewichtsdicken (3) und Bestimmung von π aus der Abnahmegeschwindigkeit der Filmdicke (7).

Experimenteller Teil

Es wurden mikroskopische Schaumfilme mit ca. $2 \cdot 10^{-2}$ cm Durchmesser mit der in (3) benutzten Apparatur untersucht. Es wurden, wie dort, sehr verdünnte – $5 \cdot 10^{-4}$%ige – Lösungen von Saponin (*Schering*) benutzt, welche vor der Messung gekocht wurden. Die Begründung der Benutzung von Saponin als Stabilisator ist in der oben erwähnten Arbeit gegeben. Als Elektrolyt wurde wieder KCl benutzt, doch diesmal mit höheren Konzentrationen. Seine Konzentration wurde konduktometrisch kontrolliert. Es wurden keine Korrektionen für die mit Saponin eingeführten Verunreinigungen gemacht, da jetzt die KCl-Konzentrationen größer waren.

1. Untersuchung von Gleichgewichtsfilmen

Mit Hilfe der beschriebenen Apparatur wurden die Gleichgewichtsdicken von Schaumfilmen bei verschiedenem KCl-Gehalt gemessen. Die erhaltenen Werte sind mit Kreisen auf Abb. 1 angegeben. Die oberhalb der experimentellen Punkte ausgezogene Linie entspricht der theoretisch berechneten

Abhängigkeit der Gleichgewichtsdicke von der Konzentration des 1-1-wertigen Elektrolyten für den Fall $\pi_{vw} = 0$, d. h. wenn $\pi = \pi_{el}$ und für das Gleichgewicht die Bedingung $\pi = P_0$ erfüllt ist. Dabei ist, wie in (3), $P_0 = 730$ und $\varphi_0 = 90$ mV. Diese Daten zeigen, daß zum Unterschied von den Ergebnissen bei niedrigeren KCl-Konzentrationen (3) die Gleichgewichtsdicken niedrigere Werte aufweisen als diejenigen, die nur der elektrostatischen Abstoßung entsprechen. Dieser Unterschied wächst bei höheren Elektrolytkonzentrationen. Die festgestellte Abweichung kann durch den Anteil von π_{vw} erklärt werden, welcher in dem betrachteten Falle (dünnere Filme) offensichtlich größer ist als in (3). Die Gl. [4] gestattet die Berechnung des Wertes von π_{vw} für jede gemessene Gleichgewichtsdicke, nämlich

$$-\pi_{vw} = 64\, n\, k\, T\, \gamma^2\, e^{-\varkappa h_r} - P_0\,, \qquad [5]$$

wo h_r die Gleichgewichtsdicke bei der gegebenen Elektrolytkonzentration ist.

Es wird wie in (7) vorausgesetzt, daß π_{vw} allein durch die zwischen den Wassermolekeln wirkenden Kräfte bestimmt wird und vom anwesenden Elektrolyten nicht beeinflußt wird. Die für verschiedene h_r gefundenen π_{vw}-Werte ergeben folglich die entsprechende Abhängigkeit $\pi_{vw} = f(h)$ für das Wasser. In Abb. 2 sind die bei diesen Berechnungen erzielten Resultate angegeben. Die Gerade, die der Annahme entspricht, daß $\pi_{vw} = -\frac{K}{h^n}$ ist, ergibt nach der Methode der kleinsten Quadrate $n = 3{,}05$ und $K = 2 \cdot 10^{-14}$.

Die Abweichungen der gemessenen Gleichgewichtsdicken von den entsprechenden theoretischen Werten für $\pi_{vw} = 0$ haben sich als klein erwiesen. Deswegen war es erforderlich, um verhältnismäßig genaue Daten für π_{vw} zu erhalten, die Gleichgewichtsdicken besonders sorgfältig zu messen. Um den Einfluß der zufälligen Schwankungen in der Intensität der Quecksilberlampe zu vermindern, haben wir für jede Konzentration je drei Serien von Messungen von je zehn einzelnen Messungen durchgeführt. Dabei unterschieden sich die mittleren Werte der Gleichgewichtsdicken für jede Gruppe von zehn Messungen um höchstens $\pm$ 3 Å[1]). Trotz dieser Maßnahmen sind die experimentellen Werte, wie aus Abb. 2 ersichtlich, noch merklich streuend. Die Genauigkeit der Bestimmung des Exponenten n ist jedoch etwa $\pm$ 1–2%, und der erhaltene Wert ist dem theoretisch zu erwartenden [3] sehr nahe. K wird wesentlich ungenauer bestimmt: $2 \cdot 10^{-14} \pm 1 \cdot 10^{-14}$.

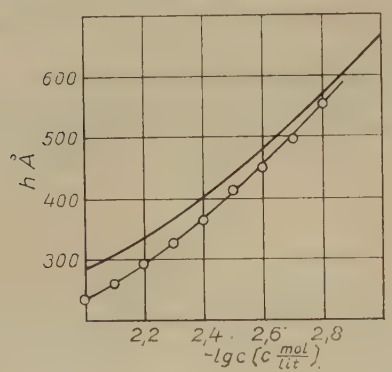


Abb. 1. Gleichgewichtsdicke des Schaumfilms als Funktion der KCl-Konzentration bei konstantem Kapillardruck $P_0 = 730$

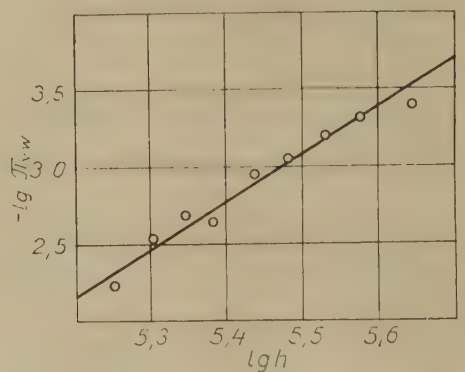


Abb. 2. Die *van der Waals*sche Komponente des zusätzlichen Druckes als Funktion der Schaumfilmdicke

Diese Ergebnisse wollen wir folgendermaßen zusammenfassen:

1. Es wird eine meßbare Wirkung der *van der Waals*schen Kräfte festgestellt.
2. Der durch diese Kräfte hervorgerufene zusätzliche Druck π_{vw} wirkt dem elektrostatischen Druck entgegen.
3. π_{vw} ist mit erster Näherung der dritten Potenz der Filmdicke umgekehrt proportional. Der Proportionalitätsfaktor ist etwa $2 \cdot 10^{-14}$.

2. Untersuchungen über die Abnahmegeschwindigkeit der Filmdicke

Zur direkten Verfolgung der Abhängigkeit des zusätzlichen Druckes von der Filmdicke

[1]) Diese Genauigkeit wurde bis zu Dicken von ca. 250 Å erzielt. Bei dünneren Filmen vermindert sich die Genauigkeit der benutzten Methode wesentlich. Dies war der Grund für die Meßbereicheinschränkung in dem gewählten Intervall der KCl-Konzentrationen.

haben wir mit denselben Schaumfilmen Messungen mit automatischer Registrierung des Photostroms durchgeführt (8). Aus diesen Messungen wurden Kurven für die Abhängigkeit der Filmdicke h von der Zeit t, bzw. von $1/h^2$ als Funktion von t, erhalten. Durch graphische Differenzierung der letzteren Kurven wurde die Abhängigkeit zwischen $\frac{d\,(1/h^2)}{dt}$ und h erhalten. Nach der *Reynolds*schen Formel (8) läßt sich aus dieser Abhängigkeit die Druckdifferenz berechnen, die das Dünnerwerden des Films vor Erreichen der Gleichgewichtsdicke verursacht. Aus dem erhaltenen Druck wird der konstante Kapillardruck P_0 subtrahiert und die π-Werte für verschiedene h erhalten. Diese Methode wurde bereits in (7) benutzt. Die erwähnten Messungen wurden an Schaumfilmen mit der höchsten von uns benutzten Elektrolytkonzentration (10^{-2} molar an KCl) ausgeführt. In diesem Falle war es möglich, bis zu den kleinsten Dicken bzw. bis zu den größtmöglichen Werten von π zu gelangen, bei immer noch ausreichender Meßgenauigkeit der Filmdicken.

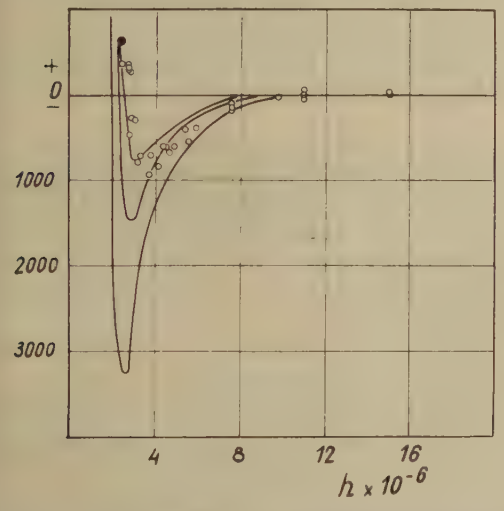


Abb. 3. Zusätzlicher Druck im Schaumfilm als Funktion der Dicke bei 10^{-2} molarer KCl-Lösung

Die Ergebnisse sind in Abb. 3 mit Kreisen angegeben. Der letzte Punkt (schwarzer Kreis) entspricht $\pi = P_0 = 730$ und wurde durch Messung der Gleichgewichtsdicke erhalten. Wie ersichtlich, legt sich dieser Punkt gut auf die Fortsetzung der nach der dynamischen Methode erhaltenen Punkte. Dies ist ein Beweis dafür, daß diese Methode zu richtigen Resultaten führt. In Abb. 3 sind als ausgezogene Linien die theoretischen Kurven $\pi = f(h)$ nach [4] aufgetragen, mit drei verschiedenen Werten von K: $3{,}3 \cdot 10^{-14}$, $5{,}1 \cdot 10^{-14}$ und $8{,}5 \cdot 10^{-14}$. Die experimentellen Punkte zeigen eine Abhängigkeit, die der theoretischen weitgehend entspricht. Eine gewisse Verschiebung der experimentellen Punkte

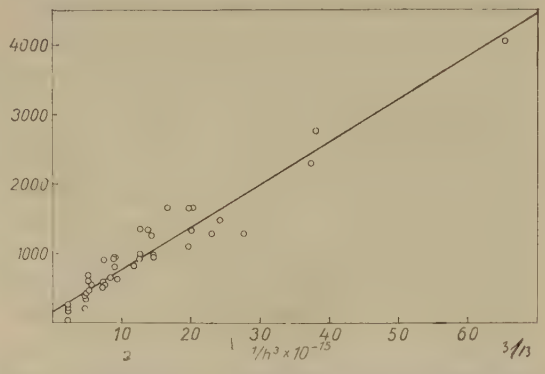


Abb. 4. Zusätzlicher Druck im Schaumfilm als Funktion von $1/h^3$ bei 10^{-1} molarer KCl-Lösung

gegenüber den theoretischen Werten bei größeren Filmdicken bleibt vorläufig ungeklärt. Es ist klar ersichtlich, daß das Minimum der Kurven besonders stark vom K-Wert abhängt. Der richtige Wert von K für unseren Fall dürfte etwa $3{,}5 \cdot 10^{-14}$ sein.

Mit derselben Methode wurden π_{vw}-Werte mit $5 \cdot 10^{-4}\%$ Saponinlösung, die zur Unterdrückung der diffusen elektrischen Schichten 0,1 molar an KCl war, gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4 angegeben. Zum Unterschied von der früheren Mitteilung (7) wurde diesmal eine große Anzahl von Messungen ausgeführt, um einen besseren statistischen Wert zu erhalten. Die Konvexität der $\pi_{vw} = f(1/h^3)$-Kurve gegenüber der Abszissenachse, die bei den früheren Untersuchungen zur Erscheinung kam, ist hier nicht zu bemerken. Für eine solche Konvexität spricht jedoch der Umstand, daß die Gerade, die nach der Methode der kleinsten Quadrate erhalten wird (Abb. 4), den Nullpunkt nicht schneidet. Der Wert von K, der dieser Geraden entspricht, ist etwa $6 \cdot 10^{-14}$.

Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit Gl. [4] und bestätigen somit die Theorie der elektrostatischen und der *van der Waals*schen Wechselwirkungen. Besonders wichtig erscheinen uns die Ergebnisse, welche sich auf die *van der Waals*schen Wechselwirkungen beziehen. Nach den Untersuchungen von *Derjaguin, Abrikossowa* und *Lifschitz* (9) über die *van der Waals*schen Wechselwirkungen

zwischen zwei Quarzplatten stellen die gegenwärtigen Untersuchungen mit (7) den zweiten Fall dar, bei dem die von diesen Wechselwirkungen hervorgerufenen Kräften direkt gemessen und die Abhängigkeit $\pi_{vw} = f(h)$ erhalten werden konnte. Es ist zu betonen, daß π_{vw}, entsprechend den theoretischen Erwartungen, negativ erscheint. Wichtig ist auch der Umstand, daß π_{vw}, wenigstens in erster Näherung, der dritten Potenz von h umgekehrt proportional ist. Schließlich wird hier zum ersten Mal auch ein Wert für K in der Formel $\pi_{vw} = -\frac{K}{h^3}$ für Wasser erhalten. Er beträgt etwa $4 \cdot 10^{-14}$. Es liegt nur eine sehr approximative theoretische Berechnung dieser Größe vor (11). Wenn wir nach *Hamaker* (10) die auf ein cm² bezogene Kraft der Wechselwirkung zwischen zwei gleichen kondensierten Phasen mit $\pi_{vw} = -\frac{A}{6\pi}\frac{1}{h^3}$ darstellen, so erhalten wir für die Konstante

$$K = \frac{A}{6\pi}.$$

Das Minuszeichen wird gesetzt, weil wir im Einklang mit den Ausführungen von *Derjaguin* den zusätzlichen Druck als positiv annehmen, wenn eine Abstoßung vorhanden ist. Wir wollen auch darauf hinweisen (siehe den Anfang dieser Mitteilung), daß der zusätzliche Druck in einer dünnen Schicht der Kraft der Wechselwirkung zwischen zwei Phasen über eine Spalte mit derselben Dicke wie die Dicke dieser Schicht äquivalent ist.

Slater und *Kirkwood* (11) geben für A_{H_2O} einen Wert zwischen Null und $6 \cdot 10^{-12}$, woraus für K_{H_2O} = ein Wert zwischen Null und $3 \cdot 10^{-13}$ folgt.

Wie ersichtlich, fällt der von uns erhaltene Wert $K_{H_2O} = 4 \cdot 10^{-14}$ in den Bereich der Theorie. Die experimentelle Bestimmung ist allerdings sicherer.

Zuletzt wollen wir uns mit dem Unterschied der K_{H_2O}-Werte befassen, die nach den verschiedenen hier angewandten Verfahren erhalten werden. Bei der ersten Bestimmung von K_{H_2O} (7) nach der Abnahmegeschwindigkeit der Dicke von Schaumfilmen aus wässerigen Lösungen von OPlO und Natriumoleat, die zur Unterdrückung der diffusen elektrischen Schichten 0,1 m/1 KCl enthielten, wurde ein Wert von 10^{-13} erhalten, wie dies aus der in dieser Arbeit gegebenen Kurve $\pi_{nw} = f(1/h^3)$ zu entnehmen ist. Bei Wiederholung dieser Messung mit $5 \cdot 10^{-4}$%iger Saponinlösung haben wir jetzt einen diesem nahe kommenden Wert erhalten ($K = 6 \cdot 10^{-14}$). Auch die leichte Konvexität der Kurve $\pi_{nw} = f(1/h^3)$ gegenüber der Abszisse scheint vorhanden zu sein. Letzterer Umstand, obwohl dies, wegen der großen Streuung der Ergebnisse nicht ganz sicher ist, führt zu dem Gedanken, daß π_{vw} nicht genau $1/h^3$ proportional ist. Das bedeutet aber, daß bei den Dicken, die wir untersucht haben, bereits der Einfluß der elektromagnetischen Retardation zu spüren ist. Wenn dies der Fall ist, so müßte der Wert von K aus Messungen an dünnsten Filmen entnommen werden. Der Wert $K_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-14}$, welcher solchen Messungen entspricht, müßte also als der richtigste betrachtet werden. Da sich jedoch die von uns erhaltenen verschiedenen Werte von K auf Lösungen mit verschiedener Elektrolytkonzentration beziehen, sind die obigen Erwägungen nicht sehr sicher und bedürfen weiterer experimenteller Untersuchungen. Deswegen wollen wir hier von einer Abschätzung der Länge der charakteristischen Welle, welche die elektromagnetische Retardation bedingt, absehen. Wir wollen uns zur Zeit mit einem approximativen mittleren Wert von $K_{H_2O} = 4 \cdot 10^{-14}$ begnügen, mit der Bemerkung, daß er evtl. etwas zu groß ist.

Zusammenfassung

Es wird der zusätzliche Druck in Schaumfilmen aus wässerigen Saponinlösungen bei verschiedenem Elektrolytgehalt gemessen. Dabei wird gute Übereinstimmung mit der Theorie der langsamen Koagulation der suspensoïden Kolloide gefunden. Die Konstante in der Abhängigkeit der *van der Waals*schen Komponente des zusätzlichen Druckes von der Filmdicke wird für Wasser zu ca. $4 \cdot 10^{-14}$ experimentell bestimmt.

Schrifttum

1) *de Kruyt*, Colloid Science, volume I (Amsterdam 1952).
2) *Scheludko, Exerowa*, Berichte d. Chem. Instituts d. Bulg. Akad. d. Wiss. (im Druck).
3) *Scheludko, Exerowa*, Kolloid-Z. **165**, 148 (1959).
4) *Casimir, Polder*, Phys. Rev. **73**, 360 (1948); Nature **158**, 787 (1946).
5) *Casimir*, Proc. Koninkl. Nederla Akad. Wet. **51**, 793 (1948).
6) *Derjaguin, Titijewskaja*, Kolloid-Zh. (russ.) **15**, 416 (1953).
7) *Scheludko*, (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **123**, 1074 (1958).
8) *Scheludko*, Kolloid-Z. **155**, 39 (1957).
9) *Derjaguin, Abrikosowa, Lifschitz*, Quarterly Rev. **10**, 295 (1956).
10) *Hamaker*, Physica **4**, 1058 (1937).
11) *Slater, Kirkwood*, Phys. Rev. **37**, 682 (1931).

From Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

Studies on Dielectric Behavior of High Polymers

By Yōichi Ishida

With 20 figures

(Received September 9, 1959)

Introduction

Fuoss (1) at first found the two dielectric absorptions in polyvinyl chloride. Thereafter many investigators (2, 3, 4, 5, 6, 7, and 8) have confirmed the existence of two kinds of dielectric absorption in polar polymers. Recently *Thurn* and *Würstlin* (4) summarized so many data of themselves and others and classified these dielectric absorptions by the temperature dependence of loss maximum frequency. Such classification brought light to the difference between those absorptions, but in order to define completely the characteristics of the two dielectric absorptions, it is necessary to investigate not only the temperature dependence of loss maximum frequency, but also the temperature dependence of the shape and the magnitude of the dielectric absorptions.

From such a point of view, the author studied the dielectric properties of a few high polymers and tried to summarize the characteristics of the two dielectric absorptions.

Experimental

Materials

Polyvinyl chloride is a commercial sample of average degree of polymerization 1400 manufactured by Nippon Geon Co. Ltd. In order to separate some monomer and some low molecular weight material contained in it, the polymer as received is dissolved in tetrahydrofuran and reprecipitated by adding water. For the dielectric measurement, the films of the polymer, 5 cm in diameter and 0,4–0.5 mm thick are prepared by solvent casting, where tetrahydrofuran is used as the solvent of casting.

Polyvinyl isobutylether is, at — 75°C, prepared by Dr. *K. Iwasaki* of Mitzubishi Kasei Co. Ltd., using the method of polyphase polymerization and its average degree of polymerization is 66000. The films for measurement were prepared by solvent casting where solvent is benzene.

The films of Nylon 6 where prepared by Toyo Rayon Co. Ltd.

Apparatus and Measurement

The measuring system is shown in the block diagram of fig. 1. The mutual inductance bridge used here is the similar type as the one originally developed by *Cole* and *Gross* (9). This bridge can facilitate to speed up the measurement and, since it allows the usage of the 3-terminal electrodes, the data obtained are free from errors caused by edge effect, surface effect and stray capacity.

In order to remove the trace of solvent remained in those films, the films set in the frames were kept at 50°C under 10^{-3} mm Hg for a week. Before the measurement, each sample was annealed at a temperature higher than the highest temperature of the measurement for the sample and the silver was spattered on the surface of each film as electrodes and a guard ring.

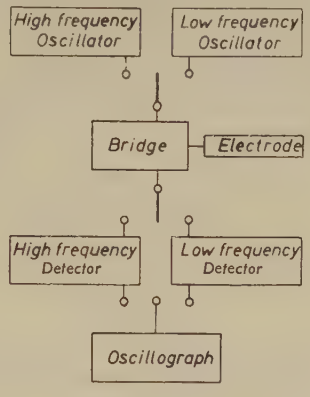


Fig. 1. Block diagram of circuit

Since dielectric properties are very sensitive to humidity, the cell containing the sample was set in an air tight vessel and the measurement was made under dry atmosphere. The three-terminal cell and air tight vessel used are similar to the one already refered to in the previous report (10).

An oil bath was used for the measurement of range from 20°C to 120°C, and an alcohol-solid carbon dioxide bath was used for that of lower temperature range and the temperature fluctuation was at worst within one degree.

Results and Analysis

In the case of polyvinyl chloride, the whole behavior of the two dielectric absorptions could be observed, but in the cases of polyvinyl isobutylether and Nylon 6, only one of the two absorptions could be seen in our measuring range. The absorption peak which appears at higher temperatures is usually called the higher temperature absorption, the primary dispersion or the α-absorption, while the one which appears at lower tempe-

ratures is called the low temperature absorption, the secondary dispersion or the β-absorption. For the sake of simplicity, the names, the α-absorption and β-absorption are used here.

Polyvinyl Chloride

For polyvinyl chloride, the frequency dependence of ε' and ε'' at various temperatures are shown in figs. 2, 3, 4, and 5. At lower temperatures, only the β-absorption is observed and shifts to higher frequency and becomes sharper and higher with the increase of temperature. At about 85° C (see fig. 5) the tail of the α-absorption appears, but it is still possible to identify the position of the peak of β-absorption. As temperature increases, the large loss maximum of the α-absorption moves very rapidly into the frequency range of measurement, and the small loss maximum of the β-absorption becomes difficult to distinguish from the α-absorption.

Using these data, the author constructed the so-called solid models in which ε' or ε'' is plotted against both temperature and frequency. These are given in figs. 6 and 7. In fig. 6, two precipices can be seen; the higher one is for the α-absorption and the lower one is for the β-absorption. In fig. 7, two mountain ranges can be seen; the higher one is for the

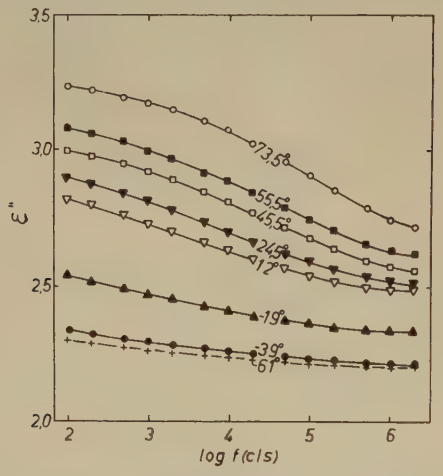


Fig. 2. Frequency dependence of ε' at various temperatures for polyvinyl chloride (lower temperature range)

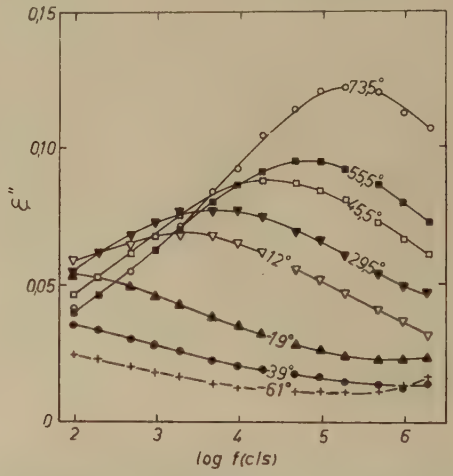


Fig. 3. Frequency dependence of ε'' at various temperatures for polyvinyl chloride (lower temperature range)

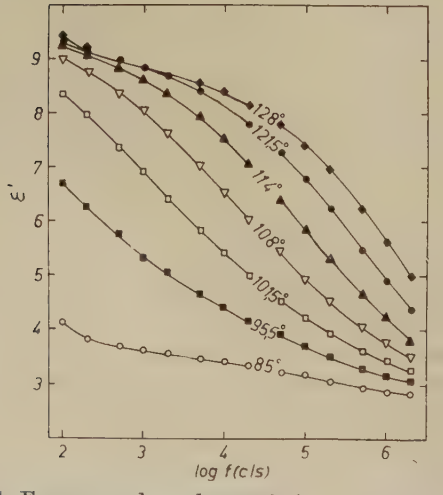


Fig. 4. Frequency dependence of ε' at various temperatures for polyvinyl chloride (higher temperature range)

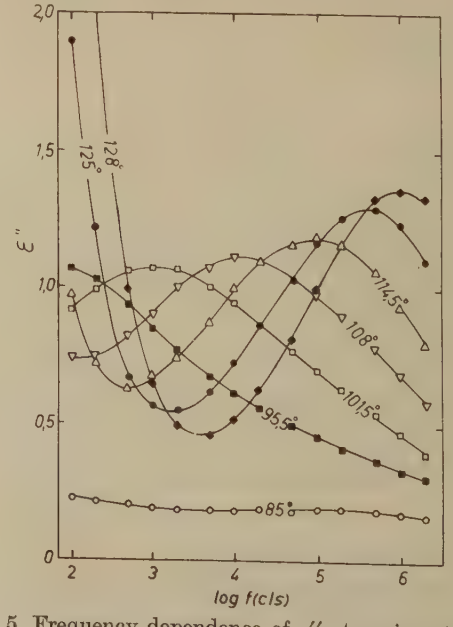


Fig. 5. Frequency dependence of ε'' at various temperatures for polyvinyl chloride (lower temperatures)

α-absorption and the lower one is for the β-absorption.

An analysis was done by *Cole* and *Cole*'s circular arc law (11) to discuss these data obtained. As is well known, the law consists of plotting the values of ε'' against the corresponding values of ε' and is expressed by the following equation

$$(\varepsilon^* - \varepsilon_\infty) = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)/[1 + (i\,\omega\,\tau_0)^{\bar{\beta}}]\,.$$

The complex dielectric constant ε^* is given by $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\,\varepsilon''$, and $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ corresponds to the length of the chord of the circular arc, where ε_0 is the

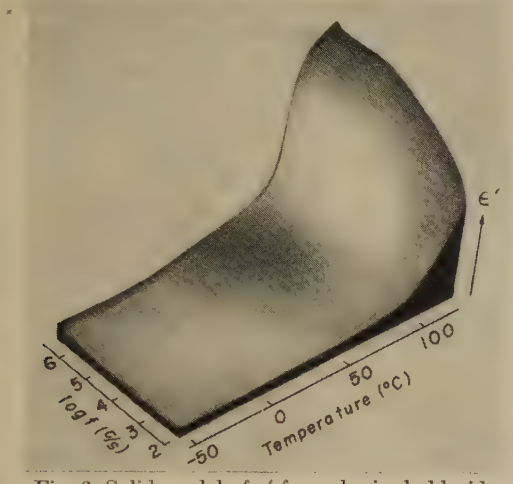


Fig. 6. Solid model of ε' for polyvinyl chloride

dielectric constant for lower frequency and ε_∞ is that for the higher frequency and the value of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ represents the magnitude of the dielectric absorption. $\bar{\beta}\,\pi$ corresponds to the angle between the radii of the arc drawn to the points ε_0 and ε_∞ from the center of the circle and $\bar{\beta}$ is the parameter representing the degree of the broadness of a dielectric absorption curve. As the value of $\bar{\beta}$ becomes larger, the absorption curve becomes sharper. The generalized relaxation time τ_0 is given by $\tau_0 = {}^1/_2\,\pi\,f_m$, where f_m is the frequency corresponding to the loss maximum.

The results of *Cole*'s plot for the α-absorption are shown in fig. 8, and the values of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ and $\bar{\beta}$ at each temperature are obtained from each circular arc. The plots of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ and $\bar{\beta}$ against temperature are shown in figs. 9 and 10 respectively. The values of ε' and ε'' for the β-absorption also satisfy *Cole*'s law. The temperature-dependence of *Cole*'s parameter for the β-absorption are shown in figs. 9 and 10.

In order to calculate the apparent activation energy, $\Delta H^{\ddagger}$, for the dielectric response, log f_m is plotted against the reciprocal of absolute temperature as shown in fig. 11, and $\Delta H^{\ddagger}$ can be calculated by the following equation

$$\Delta H^{\ddagger} = 2.3\,R\,d\,(\log f_m)/d\,(1/T)\,.$$

The plots of log f_m against $1/T$ both for the α-absorption and the β-absorptions give approximate straight lines, $\Delta H^{\ddagger}$'s are calculated from the slope of the lines. $\Delta H^{\ddagger}$'s for the α-absorption and the β-absorption are respectively 87 kcal/mole and 15 kcal/mole.

Polyvinyl Isobutylether

The frequency dependence of ε' and ε'' at various temperatures for polyvinyl isobutyl-

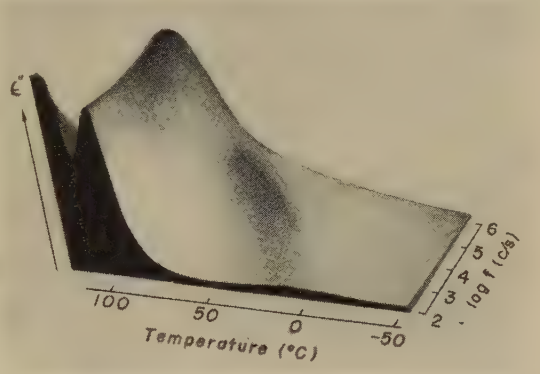


Fig. 7. Solid model of ε'' for polyvinyl chloride

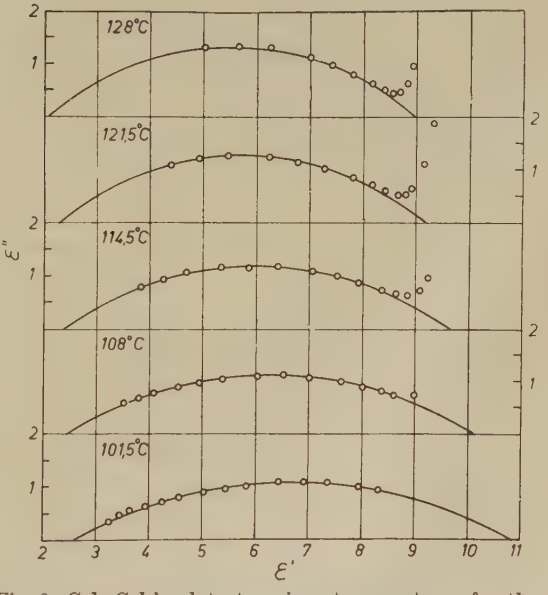


Fig. 8. *Cole-Cole*'s plot at various temperatures for the α-absorption of polyvinyl chloride

ether are shown in figs. 12 and 13. In this case, at very low temperature, the tail of β-absorption can be observed, but the loss maximum of β-absorption can not be observed. Above about 10° C, the α-absorption moves into the range of measurement.

These data satisfy *Cole*'s law and *Cole*'s parameters obtained are plotted against

temperature. These are shown in figs. 14 and 15.

The plot of $\log f_m$ against reciprocal of absolute temperature is shown in fig. 16. Also in this case, the plot deviates from straight line, but an approximate straight line gives $\Delta H^{\neq} = 35$ kcal/mole.

Nylon 6

In the case of nylon 6, the behavior of the α-absorption cannot be observed, since the α-absorption is masked by low frequency conduction.

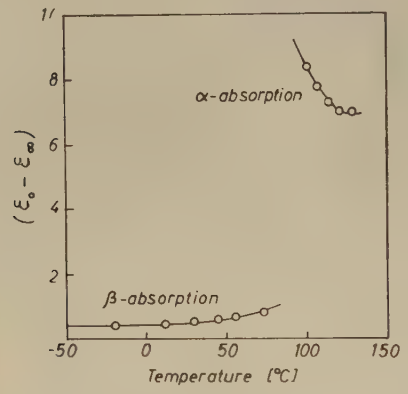


Fig. 9. Temperature dependence of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ for polyvinyl chloride

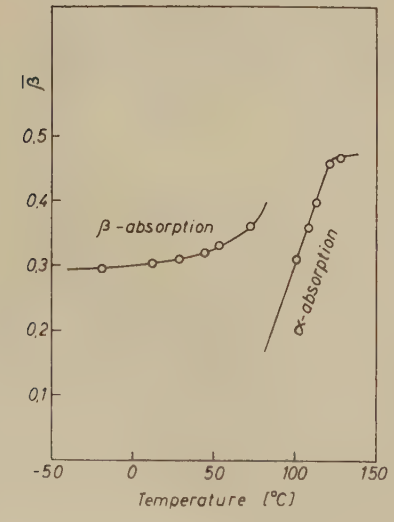


Fig. 10. Temperature dependence of $\bar{\beta}$ for polyvinyl chloride

The data for nylon 6 are shown in figs. 17 and 18 and *Cole*'s parameters obtained from these data are plotted against temperature in fig. 19. The plot of $\log f_m$ against $1/T$ is shown in fig. 20 and $\Delta H^{\neq}$ obtained is 14.5 kcal/mole.

Discussion

The characteristics of the α-absorption and β-absorption

In order to describe quantitatively the behavior of these dielectric absorption, the author adopted the method of the description by *Cole*'s parameters.

At first, the characteristics of the α-absorption are discussed. The temperature dependence of the shape parameter, $\bar{\beta}$ for the α-absorption is shown in figs. 10 and 15. $\bar{\beta}$ reaches an asymptotic value at higher

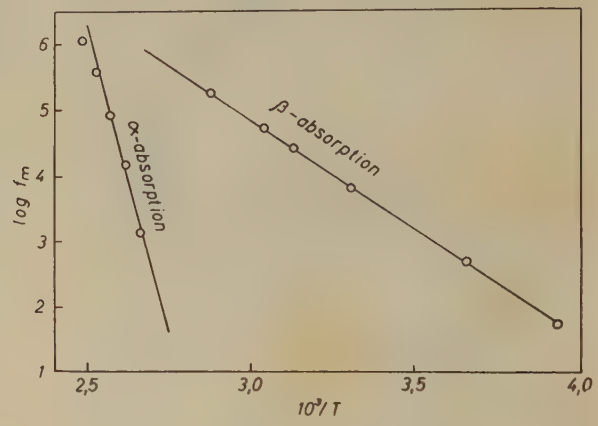


Fig. 11. Plot of $\log f_m$ against reciprocal absolute temperature for polyvinyl chloride

temperatures, while at lower temperatures, $\bar{\beta}$ seems to approach to zero, i. e., it may be suggested that the α-absorption curve will be infinitely broad and disappear. Such temperature-dependence of the shape parameter of the α-absorption was reported also by *Fuoss* and *Kirdwood* (12).

The parameter, $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ which represents the magnitude of the α-absorption, shows the tendency to decrease with the rise of temperature, as shown in figs. 9 and 14, over the temperature range where the loss peak can be observed.

In the next place, the characteristics of the β-absorption are discussed. The temperature-dependence of $\bar{\beta}$ of the β-absorption is shown in figs. 10 and 19. The values of $\bar{\beta}$ show the tendency to approach to an asymptotic value with the decrease of temperature. Therefore the β-absorption will exist in the lowest temperatures. The temperature-dependence of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ for the β-absorption is similar to that of $\bar{\beta}$, as shown in figs. 9 and 19.

Also when the magnitude of β-absorption is larger than that of α-absorption as in the case of polymonochlorotrifluoroethylene (5),

the temperature-dependences of $\bar{\beta}$ and $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ are similar to the above mentioned case and the frequency of loss maximum of the α-absorption changes with temperature more rapidly than that of the β-absorption, which means the apparent activation energy of the former is larger than that of the latter.

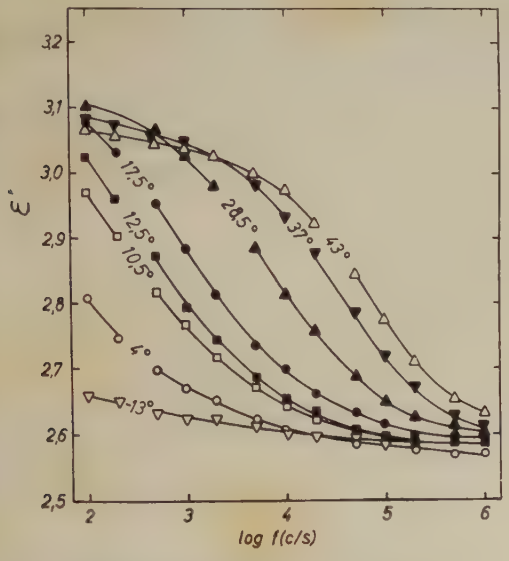


Fig. 12. Frequency-dependence of ε' at various temperatures for polyvinyl isobutylether

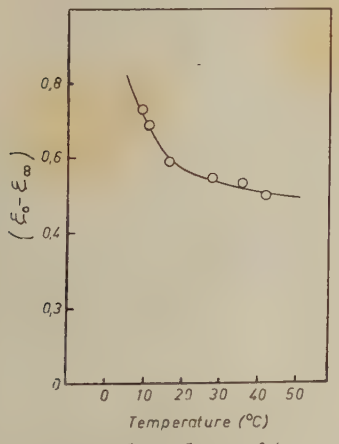


Fig. 14. Temperature-dependence of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ for polyvinyl isobutylether

The above mentioned behavior is quite general and is independent of the relative magnitude of the α-absorption and the β-absorption.

Dielectric Transition

The phenomenon of the second order transition has been so far discussed from the point of view that the loss maximum temperature corresponds to the second order transition point. The author however, tried to discuss this phenomenon from the temperature-dependence of *Cole*'s parameter.

The shape parameter, $\bar{\beta}$ changes rapidly in the temperature range characteristic of

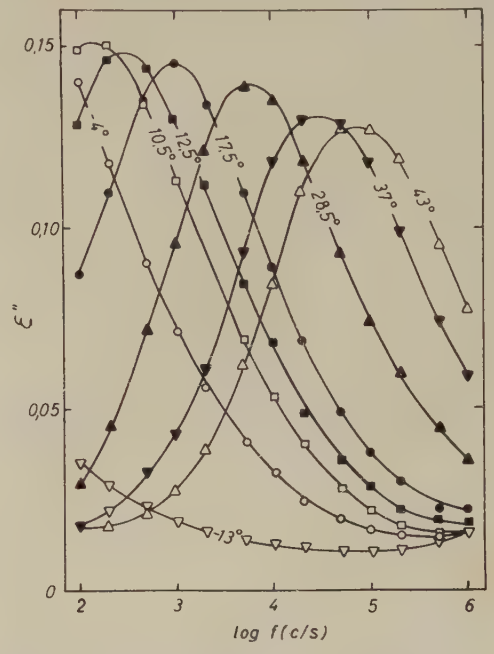


Fig. 13. Frequency-dependence of ε'' at various temperatures for polyvinyl isobutylether

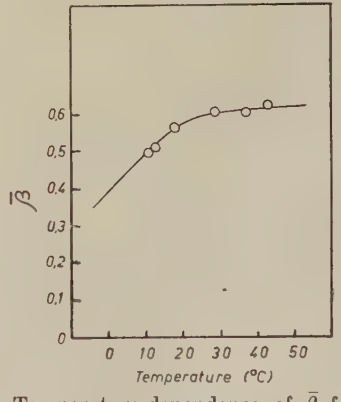


Fig. 15. Temperature-dependence of $\bar{\beta}$ for polyvinyl isobutylether

each sample. For example, in the case of the α-absorption of polyvinyl chloride (see fig. 10), it shows rapid change in the temperature range below about 120° C. It is well known that this temperature range is the so called glass transition range of polyvinyl chloride. *Alford* and *Dole* (13) found that the specific heat of polyvinyl chloride changes rapidly in this

temperature range and suggested that it is caused by the change of interchain interaction.

Assuming that the α-absorption is represented by the superposition of *Debye* type absorptions, as *Fuoss* and *Kirkwood* did, the

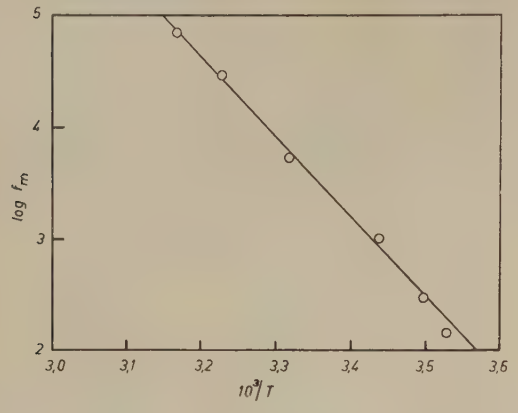


Fig. 16. Plot of log f_m against reciprocal of absolute temperature for polyvinyl isobutylether

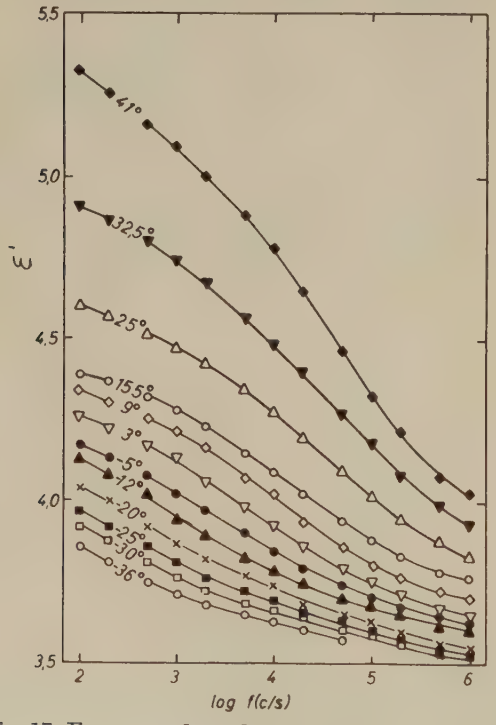


Fig. 17. Frequency-dependence of ε′ at various temperatures for Nylon 6

distribution curve of relaxation times of the α-absorption can be calculated by *Fourier* inversion method, large $\bar{\beta}$ corresponds to a sharp distribution curve and small $\bar{\beta}$ corresponds to a broad one. Therefore the increase of $\bar{\beta}$ with increasing temperature indicates that the distribution curve of relaxation times becomes sharper. This fact suggests that the relaxation times of the response of each dipole is being unified as the result of the increase of collision-probability by the activation of segmental movement with the rise of temperature. The decrease of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ in this temperature range will be due to the fact that dipolar polarization becomes more difficult by the violent thermal agitation with the rise of temperature.

In the case of polyvinyl isobutylether, $\bar{\beta}$ reaches to the asymptotic value above about 20° C. This fact suggests that the transition range of it will exist below about 20° C.

In the case of the β-absorption of polyvinyl chloride, the rate of increase of $\bar{\beta}$ and $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ tends to increase from about 50° C, and in the same temperature range $\bar{\beta}$ of the α-absorption also changes very rapidly. Therefore, the rapid change of *Cole*'s parameter of the β-absorption can be interpreted as the reflection of the activation of segmental movement, although the mechanism of the β-absorption has not been clarified.

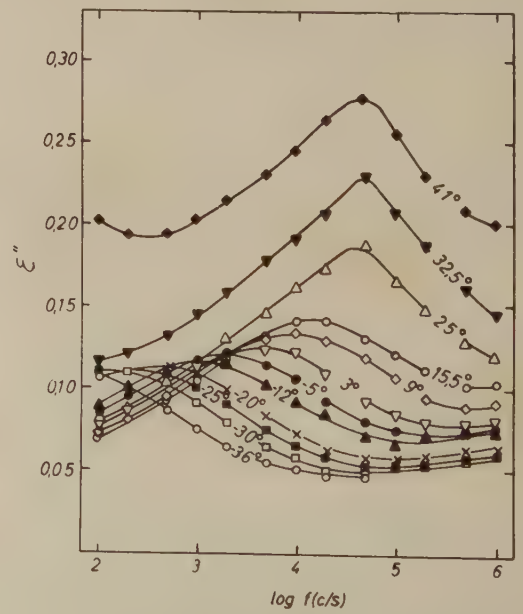


Fig. 18. Frequency-dependence of ε″ at various temperatures for Nylon 6

In the case of Nylon 6, the information for the α-absorption could not be obtained, but that for the β-absorption was obtained. $\bar{\beta}$ and $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ for the β-absorption increase rapidly from about 20° C (see fig. 19). Therefore, considering from the case of polyvinyl

chloride, it is expected that the transition temperature range of Nylon 6 will exist above about 20° C. In fact it is reported that the transition region of Nylon 6 is about 30 to 40° C by measurement of specific heat (14).

The Mechanism of the two Absorptions

There seems to be no satisfactory interpretation of the reason for the existence of the two kinds of dielectric absorption in high polymers, whether they are semi-crystalline polymers or amorphous polymers.

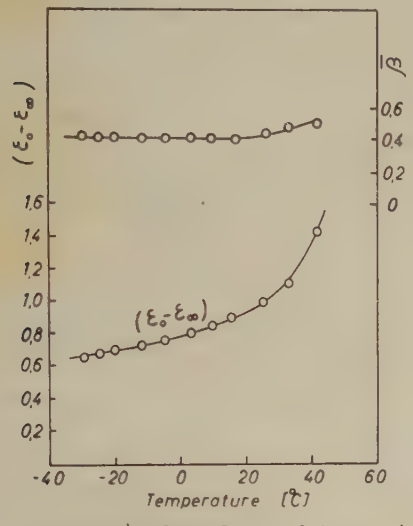


Fig. 19. Temperature-dependence of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ and $\bar{\beta}$ for Nylon 6

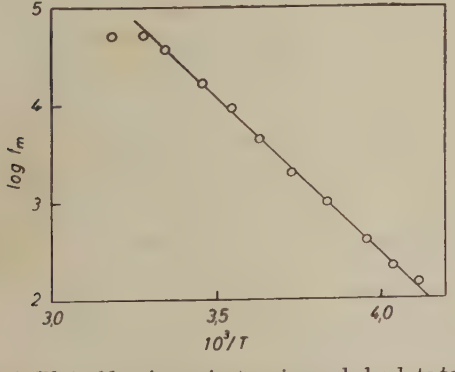


Fig. 20. Plot of log f_m against reciprocal absolute temperature for Nylon 6

For example, *Reddish* (2) suggested that the α-absorption of polyethylene terephthalate is due to the ester groups in the main chains and the β-absorption is caused by the response of the end OH groups. If the end groups would contribute to the absorption, it would be strongly dependent on the concentration of such groups, i. e. on the degree of polymerization. The author (2) did not investigate the effect of degree of polymerization of polyethylene terephthalate, but compared the β-absorption curves for the natural cellulose (of which the degree of polymerization is several thousands) and one for the regenerated cellulose (of which the degree of polymerization is several hundreds) and confirmed that the magnitude of the β-absorption is larger for the regenerated cellulose than for the natural cellulose. However, the difference is not so large that would be expected from the difference of the concentration of the end groups and is only of the order of magnitude that is understandable by the correction of crystallinity. Therefore, it is considered that the β-absorption would not be attributed to the response of only the end groups.

Nakajima and *Saito* (5) observed both the α-absorption and the β-absorption in polymonochlorotrifluoroethylene and they conclude that the α-absorption is due to the polar groups in distinct amorphous regions where the motion of the polar groups are considerably hindered by crystallites which play the role of crosslinking bonds and the β-absorption is caused by the polar groups in the other amorphous region. According to this interpretation, however, the existence of the two absorption peaks in amorphous polymers can not be explained.

As above mentioned, it is very difficult to find a valid reason for the existence of the two kinds of dielectric absorption. However, from the fact that the behavior of α-absorptions is greatly affected by the magnitude of side chains or by the degree of cross-linking, it is reasonable to consider that the α-absorption corresponds to the response of the dipolar groups having a close relation with such behavior as segmental motion, as *Thurn* and *Würstlin* have pointed out (4). Such an opinion is also supported by the fact that the α-absorption will become very broad and disappear in the lowest temperatures, at which segmental movement is frozen-in. The β-absorption might be expected to correspond to the response of the polar groups independent of segmental motion, since the β-absorption will exist in the lowest temperatures where segmental motion is frozen-in.

Therefore, the author thinks that the reason for the existence of two absorption peaks should be interpreted from the view point that different modes of response of polar groups might exist for each dielectric absorption.

Aknowledgement

The author heartily thanks Prof. *M. Takayanagi* and Prof. *T. Tanaka* and Prof. *F. Irie* of Kyushu University for the interest and advices during the performance of this research. The author also is indebted to the diligent work of Mr. *Y. Takada* and Mr. *M. Yamanoto*. The author wishes to acknowledge the kindness of Dr. *K. Iwasaki* of Mitzubishi Co. Ltd. and Dr. *H. Yumoto* of Toyo Rayon Co. Ltd. as well as the Nippon Geon Co. Ltd. for providing him with the samples.

Summary

The frequency characteristics of ε' and ε'' for polyvinyl chloride, polyvinyl isobutylether and Nylon 6 were measured over the frequencies from 100 c/s to $2 \cdot 10^6$ c/s, at various temperatures.

The α-absorption and the β-absorption were both observed for polyvinyl chloride, but only the α-absorption for polyvinyl isobutylether and only the β-absorption for Nylon 6. *Cole* and *Cole*'s circular arc law was satisfactorily applied to these data, and the parameters, $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ and $\bar{\beta}$ were determined at each temperature. In the temperature-dependence of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ and $\bar{\beta}$, the α-absorption and the β-absorption showed their respective characteristics, independent of the kind of samples. The value of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ for the α-absorption decreases with increasing temperature, over higher temperature range. The value of $\bar{\beta}$ for the α-absorption reaches to an asymptotic value with increasing temperature, while showing the tendency to approach to zero at very low temperatures. It might be, therefore, expected that the α-absorption becomes broader and disappears in very low temperatures. The values of $\bar{\beta}$ and $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ for the β-absorption increase with increasing temperature, while showing the tendency to approach to an asymptotic value at very low temperatures. It might be, therefore, expected that the β-absorption exists at very low temperatures. Furthermore, it was found that the temperature range, where the value of $\bar{\beta}$ for the α-absorption or the β-absorption changes rapidly, corresponds to the glass transition region.

Zusammenfassung

Es wurden die Frequenzkurven von ε' und ε'' für Polyvinylchlorid, Polyvinylisobutyläther und Nylon 6 über den Frequenzbereich von 100 Hz bis 2 MHz bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

Für Polyvinylchlorid wurde die α- und β-Absorption, für den Polyäther nur die α-Absorption und für Nylon 6 nur die β-Absorption gemessen. Aus der *Cole-Cole*-Kreis-Auftragung wurden die Parameter $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ und $\bar{\beta}$ für jede Temperatur bestimmt. Hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit von $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ und $\bar{\beta}$ zeigen α- und β-Absorption charakteristische Unterschiede unabhängig von der Art der Proben. Der Wert von $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ für die α-Absorption nimmt bei steigender Temperatur über einen größeren Temperaturbereich ab. Der Wert von $\bar{\beta}$ erreicht mit steigender Temperatur einen asymptotischen Wert, er nähert sich bei sehr tiefen Temperaturen offensichtlich dem Wert Null. So mag es sein, daß die α-Absorption immer breiter wird und bei sehr tiefen Temperaturen verschwindet. Für die β-Absorption steigen die Werte $\bar{\beta}$ und $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ mit steigender Temperatur und zeigen für sehr tiefe Temperaturen die Tendenz zur Erreichung asymptotischer Werte. So mag es sein, daß die β-Absorption auch bei sehr tiefen Temperaturen auftritt. Weiter wurde festgestellt, daß der Temperaturbereich, in dem die Werte von $\bar{\beta}$ sowohl für die α- wie die β-Absorption sich sehr rasch ändern, den Einfrierbereichen (Glas-Transition) entsprechen.

References

1) *Fuoss, R. M.*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 369 (1941).
2) *Reddish, W.*, Trans. Faraday Soc. **46**, 459 (1950).
3) *Deutsch, K. E., A. W. Hoff* and *W. Reddish*, J. Polymer Sci. **13**, 565 (1954).
4) *Thurn, H.* and *F. Würstlin*, Kolloid-Z., **145**, 134 (1956).
5) *Nakajima, T.* and *S. Saito*, J. Polymer Sci. **31**, 423 (1958).
6) *Mikhilov, G. P.*, J. Polymer Sci. **30**, 605 (1958).
7) *Brouckere, L.* and *G. Offergeld*, J. Polymer Sci. **30**, 105 (1958).
8) *Müller, F. H.* and *K. Huff*, Kolloid-Z., **164**, 34 (1959).
9) *Cole, R. H.* and *P. M. Gross*, Rev. Sci. Instr. **20**, 252 (1949).
10) *Ishida, Y., M. Yoshino, M. Takayanagi* and *F. Irie*, J. Appl. Polymer Sci. **1**, 227 (1959).
11) *Cole, K. S.* and *R. H. Cole*, J. Chem. Phys. **9**, 341 (1941).
12) *Fuoss, R. M.* and *J. G. Kirkwook*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 358 (1941).
13) *Alford, A.* and *M. Dole*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4774 (1955).
14) *Marx, P., C. W. Smith, A. E. Worthington* and *M. Dole*, J. Phys. Chem. **59**, 1015 (1955).

Die elektronenmikroskopische Darstellung der großen Längsperiode bei Perlon und ihre Beziehungen zur Kollagenstruktur

Von Kurt Hess) (Hannover), Ernst Gütter**) u. Hans Mahl**) (Oberkochen)*

Mit 13 Abbildungen in 28 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 27. September 1959)

Einleitung

Die elektronenmikroskopische Aufdeckung einer transversalen Streifenstruktur bei Fasern aus Polyvinylalkohol (PVA) und Zellulose (1), die der schon länger bekannten Streifenstruktur bei Kollagen und anderen Faserproteinen bis in weitgehende Einzelheiten ähnelt (2), legt die Annahme nahe, daß die Analogie in den morphologischen Erscheinungen durch eine Analogie in der Feinstruktur der verglichenen Fasern begründet ist. Bei PVA und Cellulose hat sich die den Erscheinungen zugrunde liegende Struktur als ein periodischer Wechsel gittergeordneter und ungeordneter Fasersegmente sehr wahrscheinlich machen lassen (3). Eine Übertragung auf die Proteinfasern würde eine wesentliche Änderung in der bisherigen Auffassung bedeuten, die man grundsätzlich im Zusammenhang mit der chemischen Konstitution der Proteinketten glaubt sehen zu müssen (periodischer Einbau charakteristischer Kettenglieder) (4).

Es ist daher erwünscht, die Erscheinungen an solchen Modellen zu untersuchen, die bei übersichtlicher chemischer Konstitution in der Zusammensetzung den Proteinfasern näher stehen als PVA und Zellulose, um gegebenenfalls an ihnen die Argumente prüfen zu können, die bisher gegen eine Übertragung der neuen Vorstellung auf die Proteinfasern geltend gemacht worden sind. Wir haben daher die Perlonfasern herangezogen (5), deren chemische Konstitution infolge ihres monotonen Aufbaus aus einer einzigen Aminosäure (ε-Aminocapronsäure) eindeutig gegeben ist und deren Prüfung auf Anfärbbarkeit mit Phosphorwolframsäure als Kontrastmittel bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung im Vergleich mit den bekannten Effekten beim Kollagen besondere Einblicke erwarten ließ, zumal an Perlon infolge des anisotropen Querschnittes der Mizellarstränge (bzw. Fibrillen) durch röntgenographische Orientierungsversuche mit Kleinwinkelstrahlung das neue Ordnungsprinzip besonders überzeugend begründet werden konnte (6).

Ergebnisse

Vorbemerkungen (Versuchsführung und Vergleich mit den früheren Feststellungen). Die Anfärbung von Perlon mit PWS unterscheidet sich in verschiedenen Details von der z. B. von Zellulose mit Jod, die zu teilweise hervorragend schönen elektronenmikroskopischen Kontrasten namentlich für die große Überperiode (≈ 750 Å) geführt hatte. Während sich Jod auch im Falle sehr hoch verstreckter Fasern wie Fortisan ohne Vorbehandlung in die gitterungeordneten Faserbereiche einlagert, tritt PWS in Perlonfasern nur nach Quellung in 9–11%iger Salzsäure ein, wobei in Abhängigkeit vom Quellgrad etwa 1,4–15% PWS auswaschresistent aufgenommen werden. Da bei der Quellung die Perlonfasern stark schrumpfen (maximal bis auf $^2/_3$ der ursprünglichen Länge), müssen bei dieser Arbeitsweise Texturänderungen mit in Kauf genommen werden, die sich auch auf den in Frage stehenden Ordnungszustand auswirken können. Hinzu kommt, daß sich die Perlonfasern selbst nach der Behandlung mit Salzsäure wesentlich schwerer aufschlagen lassen, so daß – abgesehen von der geringen Ausbeute an den für EM-Beobachtungen geeigneten Präparaten – vermutlich auch durch die stärkere mechanische Beanspruchung mit Strukturstörungen mehr als in den früheren Fällen gerechnet werden muß.

Vorteilhaft ist, daß im Gegensatz zur Jodreaktion bei der PWS-Einlagerung in Perlon keine besonderen Maßregeln erforderlich sind, um diese auf die gitterungeordneten Bereiche zu beschränken. Auch bei der höchstmöglichen PWS-Aufnahme zeigen die

*) Laboratorium für Mehl- und Eiweißforschung, Abtlg. Strukturchemie, Hannover, Am Kleinen Felde 12. Wir danken Frl. *D. Peix* für die wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Arbeit. Frl. *E. Roth* hat dankenswerterweise die chem. Präparierung der Fasern ausgeführt.

**) Abtlg. f. Elektronenoptik der Firma Carl Zeiss, Oberkochen. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden mit finanzieller Unterstützung der Arbeitsgemeinschaft für Elekronenoptik durchgeführt, wofür bestens gedankt sei.

Röntgen-Weitwinkelaufnahmen der Perlonfäden keine grundsätzliche Änderung der kristallinen Phase.

Als weiterer Vorteil bei der Untersuchung des vorliegenden Systems hat sich eine wesentlich schärfere Charakterisierung der meridialen Periodenreflexe durch die Röntgen-Kleinwinkelstrahlung ergeben, als sie früher bei PVA und Zellulose erzielt werden konnte. Während diese Fasern nach der Einlagerung von Jod die meridialen Reflexe nur unscharf und mit geringer Intensität zu erkennen geben (7), treten sie bei Perlon nach der PWS-Einlagerung fast ebenso intensiv und oft schärfer als vorher auf, woraus zu vermuten ist, daß der Übergang zwischen beiden Phasen zumindest nicht gestört, sondern eher durch die Einlagerung schärfer geworden ist. Dies gilt auch nach der Quellung in Salzsäure, wobei die Periode in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen an anderen Systemen mit der Größe der Quellung (gemessen z. B. durch die Kontraktion der Fäden) zunimmt.

Im Gegensatz zu den früheren Beobachtungen bei Zellulose und PVA-Fasern ist in den EM-Aufnahmen der zur Verfügung gestandenen Perlonpräparate eine übergroße Periode (500–800 Å) von uns nicht beobachtet worden, was im Hinblick auf die Charakteristik der Streifenstruktur bei Kollagen und die überzeugende Analogie der Darstellung bei PVA und den gefällten Zellulosefasern zweifellos eine beachtliche Lücke darstellt.

Im EM repräsentieren sich die Perlonpräparate meist als Bündel von gegeneinander scharf unterscheidbaren Micellarsträngen mit einer Dicke von etwa 50–100 Å, in denen in Abhängigkeit von der PWS-Aufnahme im allgemeinen nur kleinere Perioden erkennbar sind. Der Ordnungszustand dieser Perlonpräparate ist dementsprechend eher mit dem des feinfibrillären Prokollagens zu vergleichen und nicht mit seiner grobfibrillären Form, in der neben den kleinen Perioden auch die charakteristische große Periode von $\approx$ 650 Å ausgebildet ist.

Bei *getemperten* Perlonfäden dagegen, in denen nach den alten Feststellungen mit Röntgen-Kleinwinkelstrahlung von *Hess* und *Kiessig* (8) die feinfibrilläre Struktur in eine gröber fibrilläre durch Zusammenwachsen der Micellarstränge übergeht, was wir jetzt im EM bestätigt finden, tritt die erwartete übergroße Periode und die charakteristische Seitenordnung wenigstens gelegentlich andeutungsweise auf ($P \approx 500/600$ Å).

Schließlich ist es gelungen, statt PWS auch eine optisch dichte organische Säure (Cholsäure) in Perlon einzulagern und dadurch dieselben Perioden wie nach der Kontrastierung mit PWS elektronenmikroskopisch zur Darstellung zu bringen, wodurch das System als Modell für Kollagen ebenfalls ein beachtliches Interesse gewinnt.

Ausgangsfasern. Für die Untersuchung standen zwei handelsübliche Perlonfasern (Bayer Perlon 20/1 und 30/6) sowie ein feintitriges Perlon-Streckband mit 2 den für den Einzelfaden zur Verfügung[1]). Bei dem Muster mit 20 den für den Einzelfaden betrug der Fadendurchmesser $\approx$ 48 μ, bei den mit 5 den $\approx$ 24 μ und bei der fein titrigen Probe $\approx$ 16 μ. Alle Fasern zeigten in der Röntgen-Kleinwinkelkammer die früher beschriebene Strukturperiode $P \approx 70$ Å (9).

Quellung von Perlon in Salzsäure und Einlagerung von PWS. Für die PWS-Einlagerung hat sich eine kurzzeitige Behandlung mit 9–11%iger Salzsäure (1 Std. und weniger) bei 20° C als wirksam erwiesen.

Hierbei mögen in kleinem Umfang auch Ketten gespalten werden (wir haben dies nicht untersucht). Jedenfalls haben wir keinen merklichen Einfluß auf die PWS-Aufnahme gegenüber solchen Perlonpräparaten feststellen können, die 6 Std. bei 50° C mit Salzsäure dieser Konzentrationen vorbehandelt waren. Man kann also wohl annehmen, daß Kettenspaltungen – wenn überhaupt eingetreten – von untergeordneter Bedeutung für die PWS-Aufnahme sind.

Die nach HCl-Behandlung, Auswaschen und Trocknen der Fäden neben einer geringen Vergrößerung des Durchmessers zu beobachtende Längenkontraktion liegt in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration zwischen 6–30% der ursprünglichen Fadenlänge (vgl. Tab. 1).

In die mit HCl vorgequollenen Perlonfasern läßt sich PWS leicht durch 48stündiges Behandeln bei 20° C mit einer etwa 2%igen wässerigen PWS-Lösung einlagern. Durch Erhöhung der PWS-Konzentration auf z. B. 10% nimmt unter sonst vergleichbaren Bedingungen die Aufnahme durch die Faser nicht mehr zu. Die aufgenommene Menge PWS hängt indessen erheblich vom Quellgrad (bzw. auch der Titerstärke), d. h. von der durch die Quellung verursachten Vergrößerung der Strukturperiode ab. In Tabelle 2 Säule I sind die PWS-Aufnahmen in Abhängigkeit vom Quellgrad bzw. der HCl-Konzentration der Vorquellung für die drei untersuchten Titerstärken zusammengestellt.

Röntgenuntersuchung

Die Röntgen-Großwinkeldiagramme in Abb. 1a–f bestätigen, daß die PWS-Aufnahme auch im Falle ihrer höchstmöglichen Beträge ausschließlich durch die gitterunge-

[1]) Wir danken Herrn Direktor Dr.-Ing. *Rudolf Hofmann* (Dormagen) für die freundliche Überlassung der Proben.

Tabelle 1

Fadenkontraktion und Änderung der Röntgen-Überperiode (Meridian) nach der Quellung von Perlon in Salzsäure verschiedener Konzentration (ausgewaschen und getrocknet)[1])

Nr.	% HCl	gequollener Einzelfaden: $\approx \Theta$ in μ	% Längenkontraktion[2]) 20 den	5 den	2 den	*Überperiode* (Kleinwinkel-Röntgenkammer): mm Filmabstand	$\approx d$ in Å: 20 den	5 den	2 den	$\approx$ Reflexlänge in mm 20 den	Archiv-Nr. 20 den	5 den	2 den
1	0	48	—	—	—	400	70,3			16,9	P 120		
2	5	56	6	10		200	75,2			8,0	P 133		
3	9	58	13	16	18	200	86,0		91,6	7,4	P 131		
4	10	64	18	19	24	200	88,4		94,2	7,0	P 134		
5	11	68	21	27	$\approx$29	200	95,0	89,2		6,2	P 130		
6	12[3])		30	35		400	98,0	97,5		8,1	P 121		

[1]) Der Zusammenhang zwischen Quellung und Größe der Überperiode war uns bei der vorläufigen Mitteilung [Naturw. **46**, 70 (1959)] noch nicht bekannt.

[2]) Messung an 2 m langen Fäden.

[3]) Oberhalb 12% HCl wird eine Faserschädigung merklich.

Tabelle 2

PWS-Aufnahme durch Perlonfasern (2%ige wässerige PWS-Lösung, 48 Std., 20° C und erschöpfendes Auswaschen [p_H = 5,5]) und Röntgen-Überperioden nach der PWS-Einlagerung (Anschluß an Tabelle 1)

Nr. entspr. Tab. 1	Säule I: PWS-Aufn. in % Faser 20 den	5 den	2 den	mm Filmabstand	Säule II: Überperioden nach PWS-Einlagerung in Å, 1. Periode 20 den	5 den	2 den	2. Periode 20 den	5 den	2 den	3. Periode 20 den	5 den	2 den	Archiv-Nr. 20 den	5 den	2 den
1	0			400	70,3									P 120		
2	0,17			200	75,2			fehlt			fehlt			P 137		
3	1,5		8,4	200	85,4		91,6	41,1		45,1	fehlt		25,7	P 125		P 138
4	2,6	5,2	13,2	200	88,9	87,5	94,2	43,2	41,0	42,6	fehlt	fehlt	25,7	P 135	P 143	P 132
5	6,2	8,9	14,9	400	98,1	89,2		43,5	42,2		fehlt	25,4		P 124	P 126	
6	8,4	15,4		400	98,4	97,5		44,4	43,3		25,8	25,9		P 142	P 140	

ordneten Bereiche der Perlonfasern erfolgt. In allen Fällen entsprechen die Hauptinterferenzen auf dem Äquator den bekannten Netznebenabständen des Perlons ($dA_1 \approx 15$ Å, $dA_2 = 4{,}4$ Å, $dA_3 = 3{,}8$ Å). Auch die übrigen Großwinkelreflexe sind die des Perlons. Das Ergebnis stimmt mit dem der Jod- und Thalliumeinlagerung bei Zellulose bzw. PVA (10) überein, mit dem Unterschied, daß bei Jod und Thallium die gitterungeordneten Bereiche vor allem die der Zellulose nur unterhalb bestimmter Einlagerungsquoten unbeeinflußt bleiben.

Abb. 1a, 1b, 1c und 1f zeigen, daß durch die Quellung eine Verschärfung der Interferenzen gegenüber denen der Ausgangsfaser (Abb. 1b) eintritt (vermutlich begründet durch Beseitigung bzw. Verringerung von Gitterstörungen in den geordneten Bereichen). Infolge Absorption durch eingelagerte PWS erscheint die Intensität der Nebenreflexe stark geschwächt.

Bei höherer PWS-Einlagerung beobachtet man in den Röntgendiagrammen einen diffusen *Debye*-Ring (vgl. Abb. 1c, 1e u. 1f), aus dem sich ein *d*-Abstand von $\approx$ 14 Å errechnet. Er ist dem eingelagerten PWS zuzuordnen, das im Gegensatz zu dem in Zellulose eingelagerten Jod und Thallium nicht orientiert ist, was im übrigen auch durch Beobachtungen an PWS-Perlon im Polarisationsmikroskop bestätigt wird. Die untersuchten Perlon-Fasern zeigen in Diagonalstellung zwischen gekreuztem Polarisator und Analysator eine Doppelbrechung, die weder nach der HCl-Quellung noch nach der PWS-Einlagerung eine meßbare Änderung erkennen läßt. Es tritt bei der PWS-Einlagerung auch kein Dichroismus auf. PWS ist also im Gegensatz zu Jod und Thallium bei Zellulose im Perlon unorientiert eingelagert.

Abb 2a–f geben in vergleichbarer Zusammenstellung die Röntgen-*Kleinwinkeldiagramme*[2]) der Perlonpräparate ebenfalls vor und nach HCl-Quellung, sowie PWS-Einlagerung bei Aufnahmen mit 200 bzw. 400 mm Filmabstand. Die Kleinwinkelreflexe sind in Abb. 1c und 1f auch neben den Großwinkelreflexen zu erkennen.

Die in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration erfolgende Vergrößerung des *d*-Abstandes des meridialen Perlonreflexes beträgt maximal $\approx$ 30 Å (von $\approx$ 70 auf $\approx$ 100 Å, vgl. Tabelle 1), eine Veränderung, die streng reproduzierbar ist und die der Fadenverkürzung parallel läuft. Mit zunehmender Quellung zieht sich die in den verstreckten Perlon-

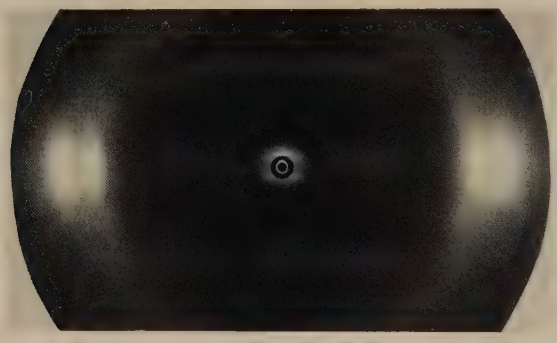
[2]) In den Röntgenreflexen für die große Periode erkennt man manchmal eine schwache Andeutung für ein 4-Punkt-Diagramm. Wir werden auf die bei vielen synthetischen Faserstoffen beobachtbare Erscheinung gelegentlich der Veröffentlichung einer z. Zt. laufenden Untersuchung über 6.6-Nylon zurückkommen.

fäden in Schichtlinienrichtung stark verbreiterte Interferenz in Richtung auf den Meridian zusammen, was im Rahmen der früheren Diskussion (*Hess* u. *Kiessig* 1943) mit einer Verbreiterung der Kristallite zusammenhängt. Die Intensität des Reflexes nimmt nach der Quellung wesentlich zu (vgl. z. B. Abb. 2c und d).

Unter Salzsäure (11%ig, in Keesomröhrchen eingeschmolzen) zeigen die Perlonfasern eine im Vergleich mit der ausgewaschenen Faser größere Periode: d = 106 Å gegenüber 94 Å nach dem Auswaschen und Trocknen (vgl. Abb. 3a und b).

Durch *Einlagerung von PWS* ändert sich der d-Abstand der meridialen Interferenz gegenüber dem vor der Einlagerung nicht (vgl. Tabellen 1 und 2), doch erscheint ihre Schärfe größer, ihre Intensität vermutlich infolge Absorption der Strahlung durch PWS etwas geringer.

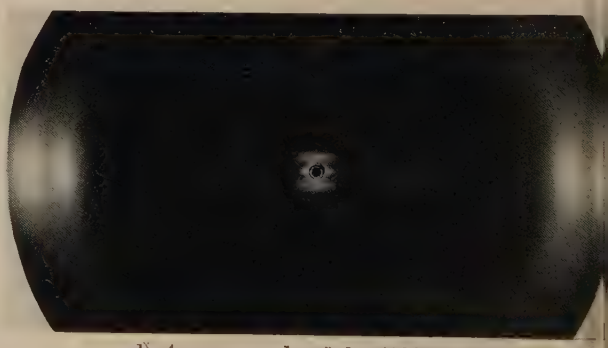
Mit zunehmender PWS-Aufnahme treten neben dem Hauptreflex noch zwei weitere Reflexe entsprechend d-Abständen $\approx$ 40 bis 45 Å und $\approx$ 25–26 Å auf (Abb. 2b, 2e und 2f). Man könnte diese Reflexe in erster Näherung als die zweite und vierte Ordnung des Hauptreflexes (80–90 Å) auffassen, wenn dem nicht Argumente entgegenständen, die durch die im folgenden Abschnitt beschriebenen elektronenmikroskopischen Ergebnisse gegeben sind.



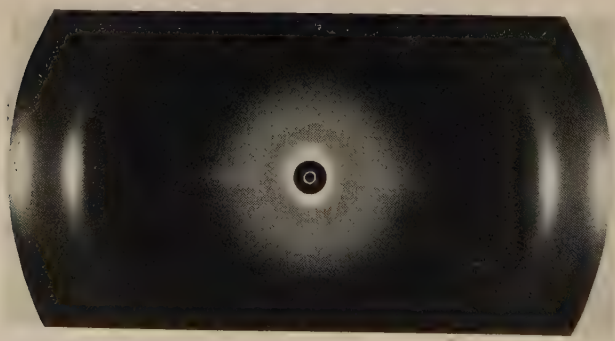
a) *Ausgangsperlon 20 den* (90 mm-Kammer)

b) Quellung 11% HCl (90 mm-Kammer)

c) Quellung 11% HCl, 6,2% PWS (90 mm-Kammer)



d) *Ausgangsperlon 5 den* (100 mm-Kammer)



e) Quellung 11% HCl, 8,9% PWS (100 mm-Kammer)

f) Quellung 12% HCl, 15,4% PWS (90 mm-Kamme

Abb. 1. Röntgen-Großwinkelreflexe von Perlonpräparaten vor und nach Quellung in HCl (1 Std. 20° C), auswaschen und trocknen; PWS-Aufnahme aus 2% PWS-Lösung, erschöpfend auswaschen und trocknen (63 Std. belichtet)

Abb. 2. Röntgen-Kleinwinkelreflexe von Perlonpräparaten (200 mm-Kammer) vor und nach Quellung in HCl (1 Std. 20° C) auswaschen und trocknen; PWS-Aufnahme aus 2% PWS-Lösung, erschöpfend auswaschen und trocknen (63 Std. belichtet) – a) *Ausgangsperlon 2 den* $dM_1 = 64{,}9$ Å – b) Quellung 10% HCl, 13,2% PWS $dM_1 = 94{,}2$ Å, $dM_2 = 42{,}6$ Å, $dM_3 = 25{,}7$ Å*) – c) *Ausgangsperlon 20 den* $dM_1 = 69{,}4$ Å – d) Quellung 10% HCl $dM_1 = 88{,}4$ Å – e) Quellung 10% HCl, 2,6% PWS $dM_1 = 88{,}9$ Å, $dM_2 = 43{,}2$ Å, $dM_3 =$ nicht vorhanden – f) Quellung 12% HCl, 8,4% PWS, $dM_1 = 98{,}4$ Å, $dM_2 = 44{,}4$ Å, $dM_3 = 25{,}8$ Å

*) Nur im Original erkennbar.

Elektronenmikroskopische Untersuchung

Während Perlonfäden vor und nach der HCl-Behandlung im EM keine Perioden oder gelegentlich höchstens nur sehr unsichere Andeutungen erkennen lassen, zeigen sie nach der PWS-Einlagerung deutliche Perioden.

Für die Präparierung wurden die Fasern in 1–2 mm lange Stapel zerschnitten, 0,2 g davon in 20 ccm destilliertem Wasser im wassergekühlten Homogenisator der Firma Bühler/Tübingen etwa 10 Minuten aufgeschlagen und in bekannter Weise auf Objektträgerplättchen im EM unmittelbar beobachtet. Wenn auch die Defibrillierbarkeit der Fasern nach der HCl-Behandlung immer noch gering ist, so reicht sie doch jetzt zur Erzielung guter Präparate aus.

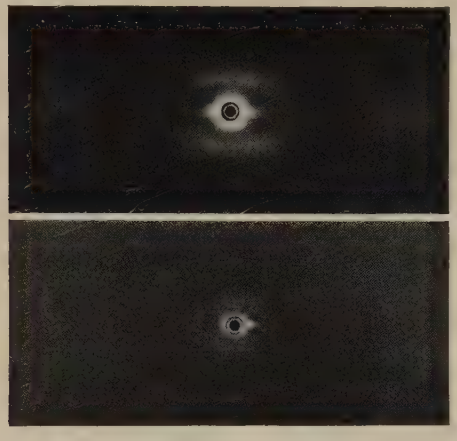


Abb. 3. a) *Ausgangsperlon 20 den* $dM_1 = 64{,}9$ Å (63 Std. belichtet) – b) Unter 11% HCl im Keesomröhrchen aufgenommen $dM_1 = 103$ Å (63 Std. belichtet)

Dabei erfolgt die Auflockerung in den Präparaten oft bis zu sehr regelmäßigen Feinstfibrillen mit der Dicke von 50–100 Å (Mizellarstränge), von denen fast jede eine charakteristische periodische Längsunterteilung erkennen läßt.

Die Feinstfibrillen treten besonders deutlich hervor, wenn die Präparate mit Schwermetall, z.B. Pt-Ir, beschattet werden (Abb. 5). Die Schwermetallbeschattung führt aber bei der Darstellung der Strukturperiode zu einer großen Unsicherheit, da die Aufdampfschicht selbst strukturiert ist und darum die im Bild beobachtete Intensitätsverteilung dem Überlagerungsbild der inneren Faserstruktur mit der Aufdampfstruktur entspricht. Infolge der starken Kontrastwirkung einer Pt-Ir-Aufdampfschicht wird sogar im allgemeinen die Eigenstruktur dieser Fremdschicht überwiegen. Aus diesem Grunde haben wir für alle unsere Untersuchungen ebenso wie bei den früheren Untersuchungen auf eine zusätzliche Schwermetallbeschattung der gefärbten Fasern verzichtet.

Abb. 6 gibt eine EM-Aufnahme der Perlonprobe 20 den mit 1,5% PWS (9% HCl vorbehandelt, lfd. Nr. 3 in Tabelle 1, 2 und 3), für die sich in jeder Einzelfibrille eine Periode von $\approx$ 70–90 Å auszählen läßt, was in bester

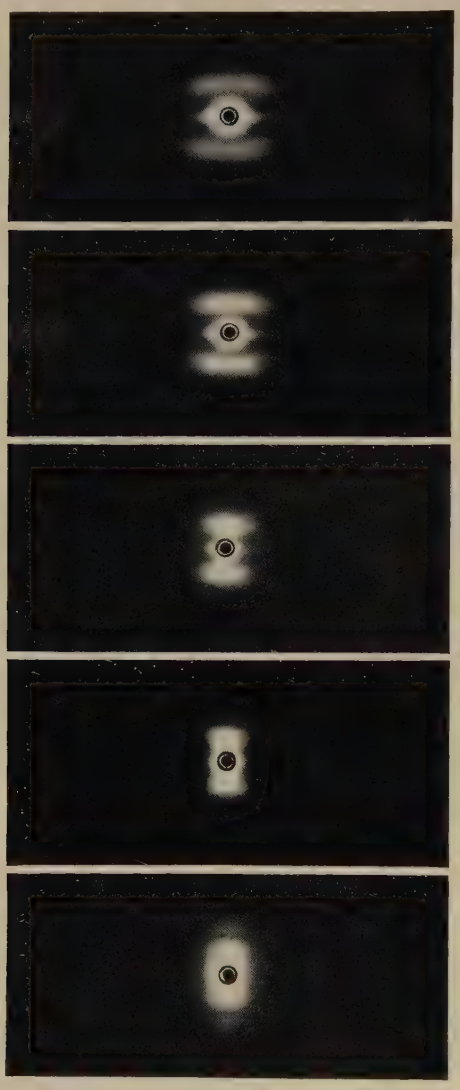


Abb. 4. Röntgen-Kleinwinkelreflexe von Perlonpräparaten (200 mm-Kammer) (63 Std. belichtet) vor und nach dem Tempern, sowie Quellung in HCl (1 Std. 20° C), auswaschen und trocknen; PWS-Aufnahme aus 2% PWS-Lösung, erschöpfend auswaschen und trocknen a) *Ausgangsperlon 20 den* $dM_1 = 64{,}9$ Å – b) Getempert bei 160° C (2 Std.) $dM_1 = 76{,}0$ Å (Vierpunktdiagramm – c) Getempert bei 205° C (2 Std.) $dM_1 = 104{,}1$ Å – d) Wie c), Quellung 10% HCl (1 Std. bei 20° C), 3,9% PWS, $dM_1 = 119{,}9$ Å, $dM_2 = 50{,}1$ Å e) Wie c), Quellung 10% HCl (6 Std. bei 50° C), ≈ 4% PWS, $dM_1 = 99{,}9$ Å, $dM_2 = 49{,}7$ Å

Übereinstimmung mit dem Röntgen-Kleinwinkelwert von $d \approx 85$ Å steht. Zu demselben Ergebnis führt auch die EM-Aufnahme in Abb. 7 der Perlonprobe 2 den mit 8,4% PWS (9% HCl lfd. Nr. 6), für die der Ausmessung von ≈ 90 Å eine Röntgen-Kleinwinkelperiode von ≈ 92 Å gegenübersteht. Zu hiervon zunächst scheinbar abweichenden Messungen führen die EM-Aufnahmen an den Perlonproben 20 den mit 4,8% PWS (10% HCl) (Abb. 8) und mit 6,2% PWS (lfd. Nr. 5) sowie an der Probe 2 den mit 14,9% PWS (11% HCl) (lfd. Nr. 5) in Abb. 9. Die Messungen ergeben in allen diesen Fällen Werte zwischen 40 und 50 Å in guter Übereinstimmung mit der im Kleinwinkeldiagramm erkennbaren zweiten Periode von 41–45 Å.

Abb. 10 gibt die EM-Aufnahme eines mit Cholsäure beschwerten Perlonpräparates. Die ausgemessene Periode ist 50 Å.

Zur Anfärbung mit Cholsäure wurde Perlon (20 den) mit 11% HCl vorgequollen und nach dem Auswaschen und Trocknen 48 Std. mit einer 5%igen Cholsäurelösung behandelt (5 g Cholsäure in 10 ccm n NaOH gelöst und mit Pufferlösung auf 100 ccm aufgefüllt; p_H der Endlösung = 8). Nach der Imprägnierung werden die abgepreßten Fasern einmal mit 50%iger Essigsäure gedeckt und anschließend erschöpfend mit Wasser gewaschen. Die von der Faser aufgenommene Cholsäuremenge wurde durch Auslösen mit absolutem Alkohol ermittelt; gef.: 3,4% Cholsäure bez. auf Ausgangsperlon.

Untersuchung an getemperten Perlonfäden

Schon früher war festgestellt worden (11), daß sich beim Tempern infolge einer Vergröberung der feinfibrillären Struktur die Meridianreflexe im Kleinwinkeldiagramm in Richtung auf den Meridian zusammenziehen. Wir haben festgestellt, daß getemperte Perlonpräparate nach der Quellung in Salzsäure[3]) PWS ebenfalls aufnehmen und danach die grobfibrilläre Struktur behalten haben.

Abb. 4a–e geben die Röntgen-Kleinwinkeldiagramme von getemperten Perlonfäden vor und nach der Quellung in Salzsäure und Einlagerung von PWS. Die Erscheinungen sind dieselben wie bei den nicht getemperten Fasern mit dem Unterschied, daß die meridialen Reflexe infolge der gröberen Fibrillen punktförmigen Charakter zeigen. Der Tempereffekt wird durch die elektronenmikroskopische Untersuchung bestätigt. Auch nach dem Aufschlagen geben diese Präparate im EM meist nur gröbere Fibrillen mit einer Breite von 0,05–0,1 μ (Abb. 11–13), woraus im übrigen auch zu folgern ist, daß die Aufspleißung der nicht getemperten Perlonfäden im Homogenisator bis zu den Mizellarsträngen von 50–100 Å nicht durch die HCl-Quellung vorbereitet oder verursacht ist, sondern in der Struktur dieser Fasern begründet ist.

[3]) Die Kontraktion der bei 205° C getemperten Fäden bei der anschließenden Quellung in Salzsäure (10% HCl, 20° C) beträgt für Perlon von 20 den noch 3,4% (Gesamtkontraktion bei Temperung und HCl-Quellung ≈ 16% gegenüber 18% bei der Quellung der ungetemperten Fäden in 10% HCl 20° C).

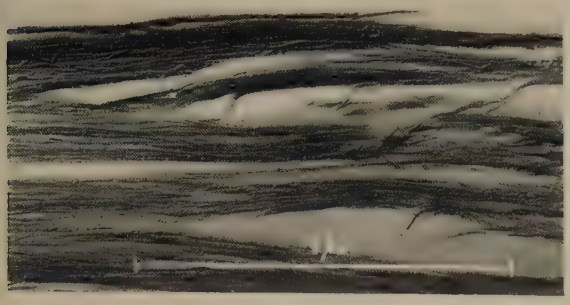


Abb. 5. Aufgeschlagenes Perlon mit 1,5% PWS (Vorbehandlung mit 9% HCl) mit Pt-Ir beschattet, Vergr.: 50000:1 (Gü/58/134)

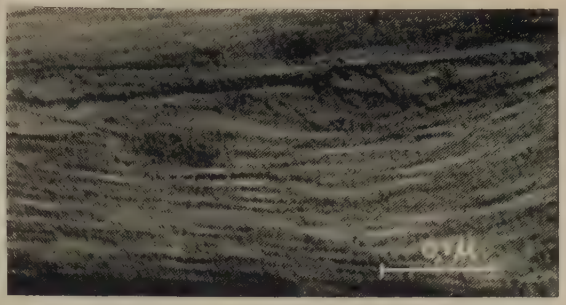


Abb. 6. Aufgeschlagenes Perlon mit 1,5% PWS (Vorbehandlung mit 9% HCl) P.: 70–90 Å. Vergr.: 150000:1 (Gü/58/123, Neg. Kopie)

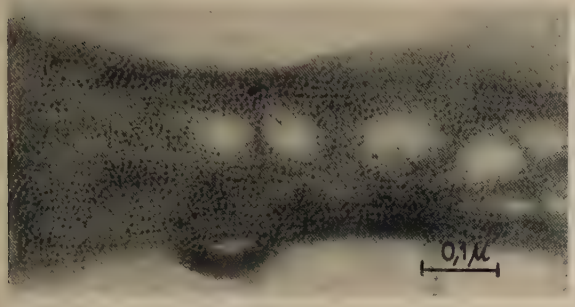


Abb. 7. Aufgeschlagenes Perlon mit 8,4% PWS (Vorbehandlung mit 9% HCl) P.: 70–90 Å. Vergr. 100000:1 (Gü/59/001)

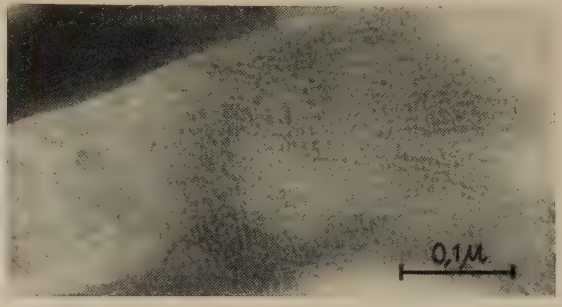


Abb. 8. Aufgeschlagenes Perlon mit 4,8% PWS (Vorbehandlung mit 10% HCl) P.: 40–50 Å. Vergr.: 150000:1 (Gü/58/111)

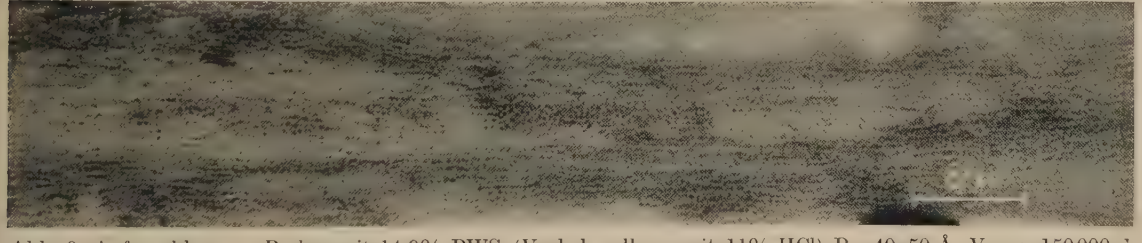


Abb. 9. Aufgeschlagenes Perlon mit 14,9% PWS (Vorbehandlung mit 11% HCl) P.: 40–50 Å. Vergr. 150000:1 (Gü/59/007)

Bei den Fibrillen der getemperten Fäden erkennt man oft eine deutliche Längsstreifung (Abb. 11), ähnlich der bei Fortisanfibrillen beobachteten (12). Die Streifung dürfte auch bei den getemperten Perlonfäden durch die Mizellarstränge verursacht sein, die sich zwar bei dem Tempervorgang vereinigt haben, dabei aber nicht so verschmolzen sind, daß ihre Begrenzungslinien verschwinden. Das ist im Rahmen der einschlägigen Betrachtungsweise durchaus verständlich, da der Kontakt zwischen den Mizellarsträngen jeweils nur durch die gitterungeordneten Segmente hergestellt wird, deren geringere Packungsdichte bei gleicher Anzahl „durchlaufender" Kettenmoleküle zur Bildung von Höckern bzw. Wülsten führt, die Kontakt und Haftung zwischen den Mizellarsträngen vermitteln (Quervernetzung).

Im übrigen ist die Vereinigung der Mizellarstränge keineswegs so gleichmäßig, wie dies z. B. bei den technisch hergestellten Fortisanfasern festgestellt wurde, deren aufgeschlagene Fibrillen als Ausdruck einer verhältnismäßig sehr weitgehenden seitlichen Ausrichtung gleichartiger Mizellarsegmente eine streifenförmige Ausbildung der Kontraste im EM über die gesamte Breite der Fibrillen ähnlich wie bei Kollagen aufweisen. Bei den getemperten Perlonfäden erkennt man nur stellenweise Andeutungen einer derartigen Seitenordnung (Abb. 12). Vermutlich ist diese Unregelmäßigkeit in der Durchführung der Temperversuche begründet, bei denen die Fäden ohne Spannung aufgeheizt

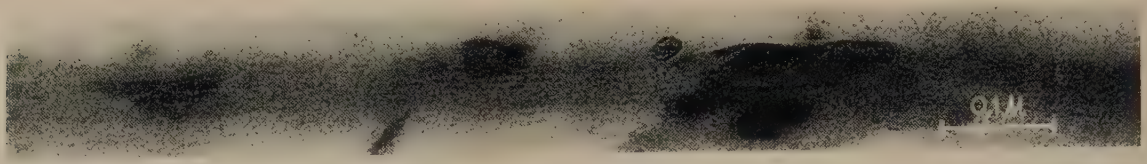


Abb. 10. Aufgeschlagenes Perlon mit 3,4 % Cholsäure (Vorbehandlung mit 11% HCl) P.: ≈ 50 Å Vergr.: 150000:1 (Gü/59/088)

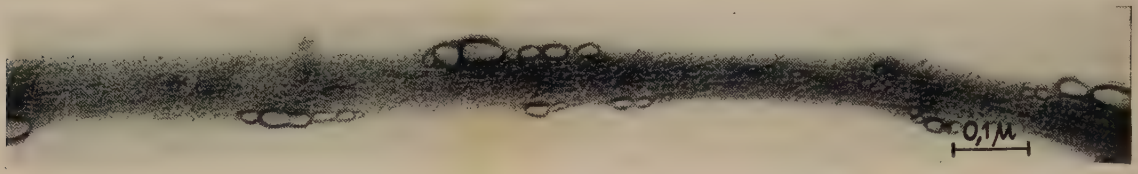


Abb. 11. Aufgeschlagenes Perlon mit 6,7 % PWS, getempert, P.: ≈ 100 Å. Vergr. 100000:1 (Gü/59/014). Die blasigen Gebilde stellen Artefakte dar, die durch Verdampfungsprozesse bei der Elektronenbehandlung entstanden sind

Abb. 12. Aufgeschlagenes Perlon mit 2,7% PWS, getempert, P.: 80–100 Å. Vergr.: 150000:1 (Gü/59/011)

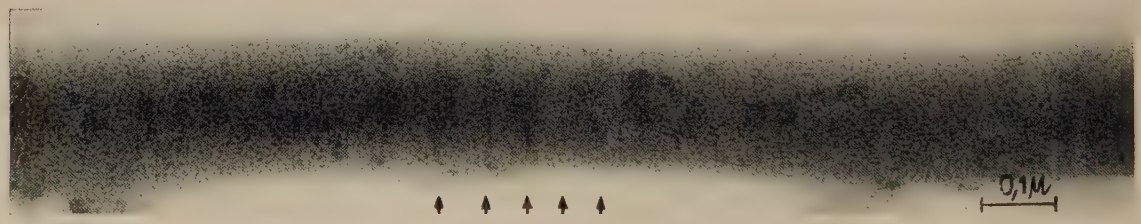


Abb. 13. Aufgeschlagenes Perlon mit 6,7% PWS, getempert, Andeutung einer großen Periode von 500 bis 600 Å. Vergr.: 100000:1 (Gü/59/016)

wurden. Die unter diesen Bedingungen auftretende starke Kontraktion (S. 42) führt neben der Desorientierung vermutlich auch zu unregelmäßigen Verwerfungen in der gegenseitigen Lage der Mizellarstränge bzw. Feinfibrillen, Die starke mechanische Beanspruchung der Perlonfäden beim Aufschlagen (vgl. oben) könnte in der gleichen Richtung wirken. Abb. 13 läßt erkennen, daß nach dem Zusammenschluß der Mizellarstränge auch die Andeutung einer großen Periode mit 500–600 Å auftritt.

Diskussion

Die Versuchsergebnisse bei Perlon werden zunächst im Zusammenhang mit bekannten Beobachtungen über große Perioden bei anderen Fasern betrachtet und anschließend im Rahmen des speziellen Strukturproblems der Kollagenfasern diskutiert.

Die bei Perlon als dem zweiten Beispiel für eine kombinierte Untersuchung an synthetischen Fasern durch Röntgenstrahlung und Elektronenmikroskopie gemachten Feststellungen bestätigen teils die an anderen Faserbeispielen beobachteten Erscheinungen, teils gehen sie über diese nach mehreren Richtungen hinaus.

Periodenänderung durch Quellung und Begründung. Eine mit der Quellung zunehmende Vergrößerung der Röntgen-Strukturperiode ist bei anderen verstreckten synthetischen Fasern wiederholt beobachtet worden.

6.6-Nylon zeigt bei der Quellung in wässerigem Phenol eine Vergrößerung der Periode von 74 auf 140 Å (13), 6.10-Nylon (7% Phenol/Wasser bei 75° C ausgewaschen) eine Vergrößerung der Periode von 75 auf 102 Å (14), Perlon U (15) (unter 5% Phenol/Wasser) eine Vergrößerung von 75 auf 104 Å (16); nach dem Auswaschen des Phenols mit Wasser nimmt die Vergrößerung etwas ab (auf 92 Å). Die bei Perlon beobachtete Änderung der großen Strukturperiode durch die

Quellung in Salzsäure hält sich also einschließlich der teilweisen Relaxierung nach dem Auswaschen des Quellmediums etwa in denselben Grenzen wie in den bekannten Fällen. Im übrigen ist diese Änderung durch Quellung mit der schon in der ersten Mitteilung von *Hess* und *Kiessig* (17) beschriebenen Änderung beim Tempern zu vergleichen.

Berücksichtigt man, daß die Größe der Periode die Summe der Längen von Ordnungs- und Unordnungsbereich ist und daß die PWS-Einlagerung in den Unordnungsbereichen erfolgt, dann könnte die mit der Quellung bzw. der Vergrößerung der Periode zunehmende PWS-Aufnahme durch eine Zunahme des Unordnungsbereiches im Periodenabschnitt infolge der Quellung gedeutet werden. Die Wirkung der Quellung auf den verstreckten Fasern bezieht sich also auf beide Ordnungsbereiche: Im gittergeordneten Anteil wird infolge der Entspannung bei der Quellung der Ordnungsgrad erhöht (Verschärfung der Interferenzen S. 40), der gitterungeordnete Anteil wird mengenmäßig vergrößert. Die dabei stattfindende Periodenänderung legt die schon früher erörterte Annahme nahe, daß diese unter vollständiger Neuordnung erfolgt, wobei sich der Übergang vom gitterungeordneten in den gittergeordneten Abschnitt verschärft.

Zur Frage der Nebenperioden bei Perlon nach der PWS-Einlagerung und bei anderen synthetischen Fasern. Besonders auffallend ist bei Perlon das Auftreten mehrerer Perioden nach der PWS-Einlagerung, was wir bei Zellulose und PVA bisher nicht beobachtet haben. Zum Verständnis der Erscheinung ist entscheidend, daß die elektronenmikroskopische Darstellung der auch im Röntgenbild auftretenden kleineren Periode von ≈ 41 bis 45 Å infolge Einlagerung von PWS eine Deutung als röntgenographisch nach dem *Bragg*schen Gesetz sich ergebende 2. Ordnung der Hauptintensität (80–90 Å) ausschließt. Man muß vielmehr annehmen, daß der zweite Meridianreflex und auch der dritte weitere Strukturperioden im Wechsel von gittergeordneten und ungeordneten Bereichen darstellen, also gleichsam als Strukturperioden „mit höheren Frequenzen" aufzufassen sind, deren Bildung auf das bisher noch unbekannte Ordnungsgesetz bei linearpolymeren Kettenmolekülen zurückgeht (18). Berücksichtigt man, daß gemäß Tabelle 2 die höheren Strukturperioden bevorzugt bei höherer PWS-Einlagerung auftreten, dann würde durchaus verständlich, wenn bei Einlagerung kleinerer PWS-Mengen, die bevorzugt zunächst nur in die ungeordneten Bereiche der Grundstrukturperiode eintreten, im EM nur die Periode mit 70–90 Å erkennbar ist (Tabelle 3).

Mit zunehmender PWS-Aufnahme nimmt die Häufigkeit einer Beschwerung auch durch die höheren Strukturperioden zu, was sich im Röntgen-Kleinwinkeldiagramm durch das Auftreten der Reflexe entsprechend $d_2 \approx 41$ bis 45 und $d_3 \approx 25$ Å neben $d_1 \approx 80$–90 Å äußert und im EM mit dem Auftreten der Periode ≈ 40–50 Å. Da diese Periode etwa halb so groß wie die größere ist, fällt sie im EM-Bild mit der größeren zusammen, so daß die Anwesenheit der größeren Periode im Rahmen der gegebenen Aufnahmetechnik nicht hervortritt. Die Periode von ≈ 25 Å liegt schon an der Grenze der Auflösbarkeit des verwendeten Elektronenmikroskopes.

Die Deutung der bei Perlon festgestellten Periodenserie als eine Serie von Struktur-

Tabelle 3

Vergleich der Röntgen-Kleinwinkelperioden mit den im Elektronenmikroskop dargestellten Perioden bei Perlonfäden mit verschiedenem Titer (angegeben in μ)

Nr. entsprech. Tab. 1 u. 2	Dicke des Einzelfadens in μ	% HCl bei der Vorquellung	% PWS/ Faser	Röntgenperioden ≈ Å			EM-Periode ≈ Å	Registrier-Nr. Dr. Gütter
3	48	9	1,5	85,4	41,1		70–90	Gü/58/123
	48	10	4,8*)	88,9	43,2		40–50	Gü/58/113
5	48	11	6,2	98,1	43,5		40–50	Gü/58/117, 127
6	16	9	8,4	91,6	45,1	25,7	70–90	Gü/59/001
	16	10	11,7	94,3	42,4	25,7	40–70	Gü/59/032 bis 035
5	16	11	14,9	98	43,5	25	40–50	Gü/59/006, 007/008
	24	10	5,2	87,5	41,0		≈ 50	Gü/59/026 bis 031

*) In diesem Fall war der Perlonfaden vor der PWS-Einlagerung in 1–2 mm lange Stapel geschnitten worden.

perioden verschiedener Ordnung wird noch durch den Versuch bestätigt, höhere Ordnungen des meridialen Röntgenreflexes am nicht mit PWS beschwerten Perlon durch entsprechend lange Belichtungszeiten nachzuweisen. Nach 160-stündiger Belichtungszeit (statt 65 Std.) erkennt man zwar eine sehr schwache Andeutung der 2. Ordnung, die aber mit dem nach Einlagerung einer genügenden Menge PWS an derselben Stelle im Röntgendiagramm auftretenden starken Reflex intensitätsmäßig überhaupt nicht vergleichbar ist.

Hess und *Kiessig* (19) hatten bei Polyurethan ebenfalls die zweite Ordnung des KW-Reflexes beobachtet, die in diesem Fall mit größerer Intensität als bei Perlon auftritt, und *W. O. Statton* (20) hat vor einigen Jahren bei Linear-Polyäthylen den KW-Reflex sogar mit 3 Ordnungen festgestellt (d_1 201 Å d_2 93 Å d_3 61 Å). Nachdem bei PWS-beschwertem Perlon KW-Reflexe ebenfalls in 3 bzw. 4 Ordnungen auftreten, die ihrer Lage und Intensität nach als zusammengehörige Ordnungen im Sinne der *Bragg*schen Reflexionsgleichung betrachtet werden könnten ($d_1 \approx 100$ Å $d_2 \approx 50$ Å $d_4 \approx 25$ Å), die aber entsprechend den EM-Aufnahmen gar nicht als die nach *Bragg* zu erwartende Ordnungsfolge einer einzigen Netzebenenschar aufgefaßt werden können, sondern einer Folge von Strukturperioden verschiedener Ordnung zu entsprechen scheinen und deren Bildung auf ein bisher noch unbekanntes Ordnungsgesetz bei linearpolymeren Kettenmolekülen zurückgehen dürfte (21), erhebt sich die für die weitere Entwicklung des Gebietes wichtige Frage, inwieweit auch andere Fasern von der Möglichkeit betroffen werden, die einfache Betrachtung nach *Bragg* fallenzulassen. Eine Entscheidung darüber ist durch eine ergänzende elektronenmikroskopische Prüfung der Perioden wie im vorliegenden Falle von Perlon zu erwarten.

Perlonperioden und Kollagenstruktur

Die Bedeutung der Beobachtungen an Perlon für die Kollagenstruktur wird ohne weiteres ersichtlich, wenn man an die Argumente anknüpft, die wiederholt gegen die Annahme einer periodischen Wechselfolge kristallingeordneter und ungeordneter Fasersegmente[4]) als Ursache für die Querstreifenstruktur des Kollagens, zumal auch nach Behandlung mit PWS, geltend gemacht worden sind.

1. Eine Fixierung der Kontrastmittel, insbesondere auch der Gerbstoffe durch Eindringen in ungeordnete Fasersegmente hält man wegen ihrer verhältnismäßig hohen Molekülgröße für „ausgeschlossen" (22).

2. Demgegenüber wird die Annahme einer periodischen Folge massierter basischer Gruppen innerhalb der Proteinketten zur Erklärung der periodischen Lokalisierung bei der Aufnahme von PWS u. a. bevorzugt (23).

3. Die kleinste Streifenbreite von 15 Å im Streifenbild des mit PWS kontrastierten Kollagens, die bereits molekulare Dimensionen darstellt, ist zugunsten eines engen Zusammenhanges zwischen Querstreifung und Molekularstruktur und gegen die Möglichkeit ungeordneter Faserbereiche gedeutet worden (24).

4. Die auch bei starker Überdehnung von Kollagenfasern zu beobachtende Konstanz des relativen Streifenzustandes ist mit der Vorstellung einer periodischen Wechselfolge geordneter und ungeordneter Segmente „unvereinbar" (25), weil dann anzunehmen wäre, daß beide Segmentarten gleich dehnbar seien.

5. Die Folge hell-dunkel in der Querstreifung sollte sich nach Behandlung mit Kontrastmittel umkehren (26), wenn dieses durch Einlagerung in die ungeordneten Segmente wirkt, was nicht beobachtet wird.

Im Zusammenhang mit Kollagen ist bei Perlon vielleicht die überraschendste Erscheinung, daß diese synthetische Polyamidfaser PWS aufnimmt auch ohne daß basische Gruppen vorhanden sind. Die höchste bei Perlon zu erzielende Aufnahme von nicht auswaschbarer PWS beträgt $\approx 15\%$ (bezogen auf das Gewicht der Ausgangsfaser), und zwar für hohe Quellgrade. Da diese mit 11–12% HCl (abhängig vom Titer der Faser) erreicht werden und oberhalb dieser Konzentration Perlon chemisch angegriffen wird, bedeutet die Aufnahme von $\approx 15\%$ PWS für Perlon annähernd die höchstmögliche. Unter vergleichbaren Bedingungen werden von nativem Kollagen 41–44% nicht auswaschbare PWS fixiert (27). Die Feststellung, daß relativ hohe Beträge an PWS von faserigen Polyamidsystemen auch *ohne* basische Gruppen fixiert werden können, schließt

[4]) Diese Annahme ist schon länger durch *R. S. Bear* auf Grund der Beobachtungen von *Hess* und *Kiessig* an den synthetischen Fasern und der Bestätigung seitens amerikanischer Forscher befürwortet worden, vgl. *O. E. A. Bolduan* u. *R. S. Bear*, Polymer Sci. **5**, 159 (1950); *R. S. Bear, O. E. A. Bolduan* u. *T. P. Salo*, J. Amer. Leather Chem. Assoc. **46**, 106 (1951); *R. S. Bear* u. *O. E. A. Bolduan*, J. Appl. Physics **22**, 191 (1951); *R. S. Bear*, Adv. Protein Chem. **7**, 69 (1952); vgl. auch die Zusammenstellung von *R. Zahn*, Angew. Chem. **64**, 295 (1952).

selbstverständlich nicht aus, daß in Gegenwart von basischen Gruppen PWS zusätzlich durch diese gebunden werden kann, worauf vermutlich die höhere PWS-Aufnahme bei Kollagen hinweist (40–41% gegenüber maximal 15% bei Perlon). – Jedenfalls ergibt sich aus den Versuchen an Perlon, daß es zur Fixierung von PWS in Polyamidfasern basischer Gruppen grundsätzlich nicht bedarf.

Weiterhin scheint für den Vergleich mit Kollagen wesentlich zu sein, daß die Perlonperioden vor und nach der PWS-Einlagerung exakt dieselben sind: vor der Einlagerung im Röntgen-KW-Diagramm, nach der Einlagerung im KW-Diagramm und in der EM-Aufnahme erkennbar. „Die wesentliche Wirkung der Anfärbemittel bei Kollagen (PWS, basische Chrom-III-Salze) beruht auf einem Ordnen, einem in „Registerbringen" der Polypeptidketten (28). Bei Perlon trifft diese Anschauung gewiß nicht zu: der Ordnungszustand ist grundsätzlich vorgegeben und wird nicht erst durch die Anfärbung hergestellt. Die „Register" der Peptidketten liegen bereits vor der Einlagerung fest, sie sind nach allem, was durch unsere Versuche an verschiedenartigen Fasertypen erschlossen werden konnte, von der *chemischen* Eigenart weitgehend unabhängig.

Mit dem Nachweis der Einlagerung von PWS in die ungeordneten Faserbereiche bei Perlon entfällt auch das oben erwähnte Argument, daß die Molekülgröße der Kontrastmittel zu hoch sei, um in ungeordnete Faserräume einzutreten. Schon die Einlagerung von polymeren Jodketten und Thallium bzw. Thalliumjodid nicht nur in die aufgelockerten röntgenamophen Faserabschnitte, sondern auch in das Zellulosegitter (29) hatte gezeigt, daß verhältnismäßig hochmolekulare Atomkomplexe in das Innere von Fasern einzudringen vermögen. Gewiß übertrifft eine Molekülgröße von $\approx$ 5700, wie sie für PWS zutrifft, noch die eingelagerten Jodketten (bei Kettenlängen von $\approx$ 10 J Atomen Molekülgröße 1270) erheblich. Bei PWS ist denkbar, daß die kugeligen Molekülkomplexe nicht wie Jod und Thallium im Falle von Zellulose und PVA tief in die ungeordneten Bereiche eindringen, sondern in einer Außenzone unbekannter Tiefe festgehalten werden, was für die Kontrastwirkung jedenfalls genügen dürfte.

Die im Perlon nachgewiesene Periodenfolge entsprechend d_1 = 70–100 Å d_2 = 41–45 Å d_3 = 25 Å zielt ebenfalls auf das erwähnte Problem der kleinsten Streifenbreite von 15 Å im Streifenbild des mit PWS kontrastierten Kollagens. Die Periode von $\approx$ 25 Å umfaßt einen gittergeordneten und ungeordneten Anteil, so daß die zugehörige Streifenbreite eines der Anteile genau der Größenordnung der bei Kollagen im EM ausgemessenen kleinsten Streifenbreite entspricht. Das Auftreten kleinster, bereits an molekulare Dimensionen heranreichender Streifenbreiten ist also kein Argument gegen die Annahme der Wechselfolge „ungeordnet-kristallin" als Erklärung für die Streifenstruktur von Kollagen. Der Nachweis von Nebenperioden bei Gültigkeit dieser Wechselfolge erschwert die klassische Betrachtungsweise für die Kollagen-Streifen-Struktur erheblich.

Wegen der bei Kontraktion von Perlonfasern wahrscheinlich gemachten Variation des Verhältnisses kristallin-nicht kristallin in den beiden Segmentarten, das sich bei Dehnung umkehrt, was jeweils nur durch eine völlige Neuregelung des Ordnungszustandes möglich erscheint, bedeutet die bei starker Überdehnung von Kollagenfasern bemerkte Konstanz der relativen Streifenabstände nichts für eine gleiche Dehnbarkeit der beiden Segmentarten, sondern legt auch hier die Annahme einer leichten Umwandelbarkeit im Verhältnis kristallin-nicht kristallin bei der Dehnung nahe.

Schließlich steht auch die Konstanz des Kontrastmusters von Kollagen vor und nach der Behandlung mit PWS mit der neuen Auffassung in keinem Widerspruch. Durch eine aufschlußreiche Untersuchung aus der Schule von *K. D. Orechowitsch* und *A. A. Tustanowskin* (30) ist bekannt geworden, daß das im Kollagen enthaltene Kohlenhydrat (31) einen entscheidenden Einfluß auf das elektronenmikroskopische Schattenbild ausübt, indem nach seiner Auflösung die Kontraste verschwinden und nach der Regenerierung wieder auftreten[5]). Wir glauben nicht, daß diese Beobachtung durch die Annahme eines periodischen Einbaus des Kohlenhydrates innerhalb der Proteinketten des Kollagens gedeutet werden kann (32). Verständlich würde die Beobachtung durch die Placierung des Kohlenhydrates in die gitterungeordneten Segmente, wodurch die Dichte dieser Segmente erhöht wird, die im kopierten Bild der EM-Aufnahme dunkel erscheinen und auch nach der zusätzlichen Aufnahme von PWS in diese Segmente dunkel bleiben müssen.

[5]) Die Versuche wurden selbstverständlich ohne Kontrastmittel durchgeführt.

Zusammenfassung

Nachdem in den vorangegangenen Versuchen die elektronenmikroskopische Darstellung der durch Röntgen-Kleinwinkelstrahlung aufgezeigten großen Längsperioden bei Zellulose- und PVA-Fasern in der besonders eindrucksvollen Streifenform möglich war, wobei neben der im KLW-Diagramm erkennbaren kleineren Längsperioden (≈ 80–200 Å) auch die bei Kollagen hervortretende Großperiode ≈ 500–800 Å so prägnant ausgebildet ist, daß diese Bilder zum Teil mit denen des Kollagens zum Verwechseln ähnlich sind, hat die vorliegende Untersuchung an Perlon als weiteres Modell für Kollagen unsere Erwartungen nur teilweise erfüllt.

Infolge eines difform dispersen Zustandes der zur Verfügung gestandenen technischen Perlonfasern (Farbwerke Bayer/Dormagen) sind nach Anfärbung mit PWS und Aufschlagen im EM nur Feinstfibrillen (⌀ ≈ 50 bis 100 Å) erkennbar, in denen jede einzelne nur die kleinere Periode aufweist, die in ihrer Größe mit der aus dem KLW-Diagramm errechneten praktisch übereinstimmt. Wenn auch bei getemperten Perlonfäden, in denen sich nachweislich die Feinstfibrillen zu gröberen Fibrillen vereinigt haben, gelegentlich eine Seitenordnung erkennbar ist, die der charakteristischen „Streifenform" zu Grunde liegt, so kann das Bild wegen seiner Unregelmäßigkeiten, die wahrscheinlich auf Deformationen infolge der bei der Temperung auftretenden starken Schrumpfung zurückgehen, auch nicht näherungsweise mit z. B. den schönen EM-Aufnahmen von Fortisan, Colvadur u. a. verglichen werden. Dasselbe gilt auch für die vereinzelt in den getemperten Fäden angedeutete Überperiode von 500–600 Å.

Die technischen Perlonfäden können eher nur mit dem Ordnungszustand in den Fibrillen des Prokollagens vor ihrer Vereinigung zur Kollagenfibrille verglichen werden. Unter Berücksichtiugng dieser Befunde kann allerdings vermutet werden, daß im allgemeinen sich die große Überperiode (500–800 Å) bei allen bisher untersuchten Fasern erst im Verlauf der Aggregierung der Feinstfibrillen (Mizellarstränge) ausbildet (vermutlich durch Überlagerung von zwei Arten von Feinstfibrillen mit etwas abweichender Periodengröße).

Im übrigen bleiben die großen Perioden in allen untersuchten Fasern nach wie vor immer noch rätselhaft. Sie sind bisher nur bei den natürlichen und aus Lösungen gefällten Faserproteiden röntgenographisch bestätigt, wo sie Anlaß zu hohen Ordnungen der Basis geben, die wir bisher in unseren Aufnahmen bei keinem Faserpräparat beobachten konnten.

Der Nachweis, daß die nach der PWS-Einlagerung in Perlon im Röntgen-KLW-Diagramm auftretenden Perioden ($d \approx$ 70–100 Å, $d \approx$ 40–50 Å, $d \approx$ 25 Å) auch im EM zum Ausdruck kommen ($P \approx$ 70–100 Å, $P \approx$ 40–50 Å), läßt die wichtige Folgerung vermuten, daß die drei Röntgenreflexe, die nach der *Bragg*schen Gleichung die 1., 2. und 4. Ordnung eines einzigen Interferenzsystems sein könnten, tatsächlich drei verschiedenen in Perlon nebeneinander vorkommenden Strukturperioden mit jeweils einer charakteristischen Frequenz entsprechen, die im Verhältnis von Grundfrequenz zu höheren Ordnungen zu stehen scheinen.

Durch den Nachweis der Einlagerung von PWS in Perlon und durch die Ergebnisse der kombinierten Untersuchung mit Röntgen-KLW-Strahlung und im EM, die nur im Rahmen der für Perlon nachgewiesenen Struktur mit regelmäßigem periodischen Wechsel geordneter und ungeordneter Fasersegmente verständlich sind, bieten die Möglichkeit, eine Reihe von Argumenten zu entkräften, die früher gegen die Übertragung einer derartigen Struktur auf Kollagen und andere Proteidfasern als Begründung für die Streifenstruktur geltend gemacht worden sind. Durch den monotonen Aufbau von Perlon aus einer einzigen Aminosäureart (ε-Aminocapronsäure), die ihre Anordnung in der Kette eindeutig festlegt, scheint nunmehr bewiesen, daß das Auftreten von Perioden bei Proteidfasern nach dem Anfärben mit optisch-dichtem Material nichts mit periodischen Aminosäuresequenzen zu tun hat, sondern durch das auch für diese Fasern gültig scheinende Strukturprinzip mit der Wechselfolge geordneter und ungeordneter Abschnitte begründet ist, die mit verschiedenen Frequenzen auftreten können.

Schrifttum

1) *Hess, K.* u. *H. Mahl*, Naturwiss. **41**, 86 (1954); *K. Hess, H. Mahl* u. *E. Gütter*, Kolloid-Z. **155**, 1 (1957); *K. Hess, E. Gütter* u. *H. Mahl*, Kolloid-Z. **158**, 115 (1958).

2) *Hess, K.*, IV. Intern. Congr. f. Biochemie Wien, Sept. 1958, Bd. IX, 222; XIV, 246 (1959).

3) *Hess, K.* u. *H. Kiessig*, Naturwiss. **31**, 171 (1943); Z. physikal. Chem. (A) **193**, 196 (1944); Kolloid-Z. **130**, 10 (1952/1953); *K. Hess, R. Steinmann, H. Kiessig* u. *I. Avisiers*, Kolloid-Z. **153**, 128 (1957); *H. Kiessig*, Kolloid-Z. **152**, 62 (1957).

4) Vgl. z. B. die zusammenfassenden Darstellungen von *W. Grassmann*, Leder **6**, 241 (1955); *K. Kühn*, Leder **8**, 25 (1957).

5) Vorläufige Mitteilung, K. *Hess, E. Gütter* u. *H. Mahl*, Naturwiss. **46**, 70 (1959).

6) *Hess, K.* u. *H. Kiessig*, Kolloid-Z. **130**, 10 (1952/1953); *H. Rothe*, Kolloid-Z. **151**, 155 (1957).

7) *Hess, K., R. Steinmann, H. Kiessig* u. *I. Avisiers*, Kolloid-Z. **153**, 128 (1957), insbesondere S. 134; *O. Kratky* u. *A. Sekora*, Z. Naturforschg. **9b**, 505 (1954).

8) *Hess, K.* u. *H. Kiessig*, Z. physikal. Chem. **193**, 196 (1944), insbesondere S. 200, 210.

9) *Hess, K.* u. *H. Kiessig*, Naturwiss. **31**, 171 (1943); Kolloid-Z. **130**, 10 (1952/1953).

10) *Hess, K., R. Steinmann, H. Kiessig* u. *I. Avisiers*, Kolloid-Z. **153**, 128 (1957).

11) *Hess, K.* u. *H. Kiessig*, Naturwiss. **31**, 171 (1943); Z. physikal. Chem. (A) **193**, 196 (1944).

12) *Hess, K., E. Gütter* u. *H. Mahl*, Kolloid-Z. **158**, 115 (1958), insbesondere S. 116/118.

13) *Bolduan, O. E. A.* u. *R. S. Bear*, J. Polymer Sci. **5**, 159 (1950).

14) *Arnett, L. M., E. P. H. Meibohm* u. *A. F. Smith*, J. Polymer Sci. **5**, 737 (1950); *E. P. H. Meibohm* u. *A. F. Smith*, J. Polymer Sci. **7**, 449 (1951).

15) Polyurethan aus Hexamethylendiisocyanat und Butylenglykol.

16) *Zahn, H.*, Melliand Text. **32**, 534 (1951); *H. Zahn* u. *U. Winter*, Kolloid-Z. **128**, 142 (1952); *K. Hess* u. *H. Kiessig*, Kolloid-Z. **130**, 10 (1952/1953), insbesondere S. 18.

17) *Hess, K.* u. *H. Kiessig*, l. c. Naturwiss. **31**, 171 (1943).

18) Vgl. dazu bereits *K. Hess* u. *H. Kiessig*, Z. physikal. Chem. **193**, 196 (1944), insbesondere S. 213/214.

19) Vgl. die Diskussionsbemerkungen Marburg 1951; *Hess* u. *Kiessig*, Kolloid-Z. **130**, 10 (1953).

20) *Statton, W. O.*, Du Pont-Bericht 1958.

21) *Hess, K.*, Kolloid-Z. **158**, 5 (1958) (Vortrag Bad Oeynhausen 26. 9. 57). Vgl. auch Diskussion auf der Oeynhauser Tagung 1957.

22) *Nemetschek, Th., W. Grassmann* u. *U. Hofmann*, Z. Naturforschg. **10b**, 61 (1955), S. 64; *W. Grassmann*, Leder **6**, 241 (1955), insbesondere S. 251; *K. Kühn*, Leder **8**, 25 (1957).

23) *Schmitt, F. O.*, Harvey Lect. Series **40**, 249

(1944/45); *O. E. Hall, M. H. Jakus* u. *F. O. Schmitt*, J. Appl. Physics, **16**, 263 (1945); *C. Wolpers*, Makromol. Chem. **2**, 37 (1948), insbesondere S. 40; bes. *K. Kühn, W. Grassmann* u. *U. Hofmann*, Naturwiss. **44**, 538 (1957).

24) *Nemetschek, Th., W. Grassmann* u. *U. Hofmann*, Z. Naturforschg. **10b**, 61 (1955), insbesondere S. 62; *W. Grassmann*, Leder **6**, 241 (1955), insbesondere S. 249.

25) *Nemetschek, Th., H. Grassmann* u. *U. Hofmann*, Z. Naturforschg. **10b**, 61 (1955), insbesondere S. 68.

26) *Nemetschek, Th., W. Grassmann* u. *U. Hofmann*, Z. Naturforschg. **10b**, 61 (1955), insbesondere S. 64; *W. Grassmann*, Leder **6**, 241 (1955), insbesondere S. 251; *K. Kühn*, Leder **8**, 25 (1957).

27) *K. Kühn, W. Graßmann* und *U. Hofmann*, Naturwiss. **44**, 538 (1957).

28) *K. Kühn, W. Graßmann* u. *U. Hofmann*, Naturwiss. **44**, 538 (1957); **45**, 521 (1958); Z. Naturforschg. **13b**, 154 (1958).

29) *Hess, K., R. Steinmann, H. Kiessig* u. *J. Avisiers*, Kolloid-Z. **153**, 128 (1957).

30) *Saides, A. L., A. A. Tutanoswkin* u. *G. W. Orlowskaja*, C. R. Acad. Sci. UdSSR **104**, 563 (1955).

31) *Grassmann, W.* u. *H. Schleich*, Biochem. Z. **277**, 320 (1935).

32) *Schneider, F.*, Angew. Chem. **61**, 759 (1949); *W. Grassmann*, Leder **6**, 241 (1955), insbesondere S. 255/256; *U. Hofmann* u. *K. Kühn*, Proc. Stockholm Conference on Electron Microscopy **1956**, S. 223.

European Research Associates, S. A., 95 rue Gatti de Gamond, Bruxelles 18 (Belgique)

Etudes sur les fibres naturelles et de synthèse

IV. Propriétés des fibres de collagène: Enthalpie de mélange du collagène amorphe sec avec l'eau*)

Par Jean F. M. Oth

Avec 5 figures et 5 tableaux

(Reçu p. p. le 20 Octobre 1959)

1. Introduction

Nous avons montré, dans un article précédent (1), que les variations d'entropie $\overline{\Delta S}/V_0$ et d'enthalpie $\overline{\Delta H}/V_0$ (par cc. de fibres sèches) accompagnant la rétraction dans l'eau chaude des fibres de collagène tannées sont d'autant plus importantes que le tannage (pontage chimique) des échantillons a été poussé.

Nous avons interprété cet effet en faisant remarquer que ces quantités de rétraction correspondent à la transformation du collagène cristallin sec en collagène amorphe gonflé et comprennent donc au moins deux termes: un terme de fusion ($\Delta S/V_0$, $\Delta H/V_0$) relatif à la transformation du collagène cristallin sec en collagène amorphe sec et un terme correspondant au mélange du collagène amorphe sec avec l'eau de gonflement ($\Delta S_{\text{mél}}/V_0$, $\Delta H_{\text{mél}}/V_0$).

Le terme de fusion doit être considéré comme étant indépendant du tannage; le terme de mélange serait alors responsable à lui seul de la variation des entropie et enthalpie de rétraction des fibres dans l'eau avec leur degré de tannage. Cette interprétation est justifiée: la composition des fibres à l'équilibre de gonflement – et donc les quantités de mélange – varie en effet avec la concentration en liens intermoléculaires présents dans les échantillons.

Nous nous sommes proposés de vérifier quantitativement ce point particulier de l'interprétation du phénomène de rétraction du collagène en déterminant sur des fibres tannées différemment l'enthalpie de mélange avec l'eau de gonflement, l'enthalpie de rétraction de ces fibres étant connue.

*) Travail effectué au Laboratoire de Chimie-Physique de l'Université de Liège, Liège (Belgique).

2. Théorie

2a. Expression des quantités de mélange

Les quantités de mélange (exprimées par cc. de fibres sèches) sont évidemment les intégrales suivantes:

$$\Delta S_{\text{mél}}/V_0 = \frac{1}{V_0}\int_{n_1=0}^{n_1^{\text{éq}}} \overline{\Delta S}_1\, dn_1 = \frac{-1}{V_1}\int_{v_2=1}^{v_2^{\text{éq}}} \frac{\overline{\Delta S}_1}{v_2^2}\, d\,v_2 \quad [1a]$$

$$\Delta H_{\text{mél}}/V_0 = \frac{-1}{V_1}\int_{v_2=1}^{v_2^{\text{éq}}} \frac{\overline{\Delta H}_1}{v_2^2}\, d\,v_2 \quad [1b]$$

$\overline{\Delta S}_1$ et $\overline{\Delta H}_1$ sont les entropie et enthalpie de dilution du réseau gonflé,

V_0 est le volume de l'échantillon sec,

V_1 est le volume molaire du solvant,

n_1 est le nombre de moles de solvant mélangées avec un volume V_0 cc. de polymère sec,

v_2 est la fraction de volume de polymère dans le mélange, i. e.:

$$v_2 = \frac{V_0}{n_1 V_1 + V_0} \qquad n_1 = \frac{V_0}{V_1}\,\frac{1-v_2}{v_2} \quad [1c]$$

$n_1^{\text{éq}}$ et $v_2^{\text{éq}}$ sont les mêmes grandeurs quand la fibre gonflée est en équilibre avec un excès de diluant.

La relation de *Flory-Huggins* (2) exprimant l'énergie libre de dilution $\overline{\Delta G}_1$ d'une

solution concentrée de polymère en fonction de sa composition v_2, de sa température T et d'un paramètre d'interaction χ_1

$$\overline{\Delta G}_1 = RT\{\ln(1-v_2) + v_2 + \chi_1 v_2^2\} \qquad [2]$$

permet de trouver $\overline{\Delta S}_1$ et $\overline{\Delta H}_1$ en fonction de v_2, si l'on suppose le paramètre χ_1 uniquement fonction de T. Les équations [1] peuvent alors être intégrées; les quantités de mélange cherchées s'écrivent:

$$\Delta S_{\text{mél}}/V_0 = \frac{-R}{V_1}(1-v_2^{\text{éq}})\left\{\frac{\ln(1-v_2^{\text{éq}})}{v^{\text{éq}}} + \chi_1 - \varkappa_1\right\} \qquad [3a]$$

$$\Delta H_{\text{mél}}/V_0 = \frac{RT}{V_1}(1-v_2^{\text{éq}})\,\varkappa_1\,. \qquad [3b]$$

$\varkappa_1$ est le paramètre «enthalpique» caractéristique du système polymère-solvant considéré; il est égal à:

$$\varkappa_1 = -\left[\frac{\partial \chi_1}{\partial \ln T}\right]_{v_2}. \qquad [4]$$

Pour autant que χ_1 soit indépendant de $v_2^{\text{éq}}$ (à T constante), les équations [3] permettent le calcul des grandeurs de mélange cherchées. Malheureusement, χ_1 varie en général avec v_2 (c'est le cas avec le système collagène-eau) et le calcul des quantités de mélange doit alors se faire par intégration graphique des valeurs de $\overline{\Delta S}_1$ et $\overline{\Delta H}_1$ (équations [1]), ce qui nécessite la mesure de $\overline{\Delta G}_1$ en fonction de v_2 et de T.

Etant donnée la méthode que nous utilisons pour ponter les fibres de collagène, leur degré de gonflement est toujours très grand; il n'est dès lors pas possible d'obtenir $\overline{\Delta S}_1$ et $\overline{\Delta H}_1$ dans un domaine de v_2 voisin de l'unité et l'intégration graphique de ces quantités suivant [1] se trouve ainsi exclue.

Il reste néanmoins une possibilité pour obtenir $\Delta H_{\text{mél}}/V_0$. En effet, l'équation [3b] est valable dans le cas particulier où χ_1 varie avec v_2 mais où $\varkappa_1$ est indépendant de v_2. L'expression théorique donnant $\overline{\Delta H}_1$ ne contient en effet que $\varkappa_1$, à l'opposé de l'expression de $\overline{\Delta S}_1$ qui, elle, contient χ_1 et $\varkappa_1$. Si l'on peut montrer que $\varkappa_1$ est effectivement indépendant de v_2, on pourra alors calculer $\Delta H_{\text{mél}}/V_0$ suivant l'équation [3b].

Il nous faut maintenant montrer comment l'étude des équilibres de gonflement permet le calcul de $\overline{\Delta G}_1$, de χ_1 et de $\varkappa_1$.

2b. Equilibre de gonflement en fonction de la concentration en liens intermoléculaires dans les fibres – Calcul de $\overline{\Delta G}_1$, χ_1 et $\varkappa_1$

L'équilibre de gonflement d'une fibre tannée rétractée (amorphe) dans un excès d'eau obéit à la condition d'équilibre:

$$\left[\frac{\partial \Delta G_{\text{mél}}}{\partial n_1}\right]_{TP} + \left[\frac{\partial \Delta G_{\text{élast}}}{\partial n_1}\right]_{TP} = 0. \qquad [5]$$

$\Delta G_{\text{mél}}$ et $\Delta G_{\text{élast}}$ étant respectivement les énergies libres de mélange et de déformation (voir liste des symboles). La première dérivée partielle est, par définition, l'énergie libre de dilution $\overline{\Delta G}_1$ d'une solution de même composition que celle du réseau gonflé pour laquelle l'équation [2] donne une expression en fonction de $v_2^{\text{éq}}$ et de χ_1. La deuxième dérivée partielle a été calculée par *Flory* (3) dans le cas particulier des réseaux formés à l'état orienté. Calculant l'entropie d'un tel réseau pour un état de déformation et de gonflement quelconque et supposant l'enthalpie de déformation nulle. *Flory* écrit finalement la condition d'équilibre sous la forme:

$$\ln(1-v_2) + v_2^{\text{éq}} + \chi_1 v_2^{\text{éq}^2} + V_1 \frac{\nu\langle\alpha\rangle_0^2}{N_a V_0}\left[v_2^{\text{éq}^{1/2}} - \frac{v_2^{\text{éq}}}{2\langle\alpha\rangle_0^2}\right] = 0\,. \qquad [6]$$

ν est le nombre de liens intermoléculaires présents dans l'échantillon.

$\langle\alpha\rangle_0^2$ est un paramètre différent très peu de l'unité [voir la liste des symboles pour la définition complète; voir aussi la réf. (3)].

N_a est le nombre d'Avogadro.

$\nu/N_a V_0$ est donc la concentration en liens intermoléculaires dans l'échantillon exprimée en moles de liens par cc. de fibres sèches.

Cette équation permet le calcul de $\overline{\Delta G}_1$ et de χ_1 à partir des valeurs de $v_2^{\text{éq}}$ et de $\nu\langle\alpha\rangle_0^2/N_a V_0$. Ces dernières peuvent être obtenues à partir des mesures force-longueur effectuées sur les fibres amorphes gonflées comme nous allons le voir.

Si l'on mesure $v_2^{\text{éq}}$ à une même température sur une série d'échantillons différemment pontés, c'est-à-dire caractérisés par des concentrations en liens intermoléculaires connues mais différentes, on pourra trouver $\overline{\Delta G}_1$ et χ_1 en fonction de v_2 et donc vérifier si χ_1 est à température constante, indépendant ou non de v_2.

En effectuant sur une même fibre la mesure de $v_2^{\text{éq}}$ en fonction de la température, on pourra déduire χ_1 en fonction de T et donc $\varkappa_1$. On obtiendra $\varkappa_1$ plus directement encore à partir de la valeur de $d\,v_2^{\text{éq}}/d\ln T$. On a en effet, en divisant la relation [6] par $v_2^{\text{éq}}$ et en prenant la dérivée par rapport à $\ln T$ (en supposant χ_1 indépendant de $v_2^{\text{éq}}$):

$$\frac{dv_2^{\text{éq}}}{d\ln T} = \varkappa_1\left\{\frac{V_1}{2\,v_2^{\text{éq}^2}}\frac{\nu\langle\alpha\rangle_0^2}{N_a V_0}\left[1 - \frac{3}{v_2^{\text{éq}^{1/2}}}\right] - \frac{1}{v_2^{\text{éq}}(1-v_2^{\text{éq}})} - \frac{1}{v_2^{\text{éq}}} - \frac{2\ln(1-v_2^{\text{éq}})}{v_2^{\text{éq}}}\right\}. \qquad [7]$$

Si les valeurs de $\varkappa_1$ trouvées pour les différents degrés de pontage (de $v_2^{éq}$ fort différents) sont identiques, on pourra alors calculer $\Delta H_{mél}/V_0$ suivant l'équation [3b] et cela pour chacun des degrés de pontage pour lesquels on a mesuré $\overline{\Delta H}/V_0$ (tannages de 120, 900, 3000 et 15000 minutes).

2c. Mesure de la concentration en liens intermoléculaires dans les échantillons – Relation force-longueur

Les fibres amorphes gonflées présentent, comme on l'a montré (4), une haute élasticité. Elles obéissent à l'équation d'élasticité établie par *Flory* (5) et que nous utilisons sous la forme:

$$\frac{f}{TL} = B - B\frac{L_i^3}{L^3} \qquad [9a]$$

$$B = k\,\nu\langle\alpha\rangle_0^2/L_{i0}^2 \qquad [9b]$$

$$L_{i0} = L_i\, v_2^{éq\,1/3} \qquad [9c]$$

f est la force de rétraction développée par l'échantillon gonflé maintenu sous la longueur L,
L_i est la longueur de l'échantillon gonflé mais non déformé,
L_{i0} est la longueur de l'échantillon à l'état isotrope et sec,
ν est le nombre de liens intermoléculaires présents dans l'échantillon,
$v_2^{éq}$ est la fraction de volume de polymère dans le réseau gonflé à l'équilibre,
$\langle\alpha\rangle_0^2$ est le paramètre vu précédemment; il diffère peu de l'unité (3).

Les mesures force-longueur faites sur une fibre dont on déterminera ensuite le poids sec w_0 permettent le calcul de la concentration en liens intermoléculaires dans l'échantillon (au terme $\langle\alpha\rangle_0^2$ près). On a en effet:

$$\frac{\nu\langle\alpha\rangle_0^2}{N_a V_0} = \frac{B}{R}\frac{L_i^2}{w_0} d_0\, v_2^{éq\,2/3} \qquad [10]$$

$d_0 = 1{,}34$ étant la densité du collagène sec (5).

3. Détails expérimentaux

3a. Echantillons étudiés

Les échantillons de collagène que nous avons étudiés sont des tendons de queue de rat. Les tendons sont isolés et tannés à la p-benzoquinone suivant la méthode décrite précédemment (4). En variant le temps de tannage entre 5 et 15.000 minutes, on obtient des fibres pour lesquelles la concentration en liens intermoléculaires varie énormément.

Nous avons particulièrement étudié les fibres tannées 120, 900, 3000 et 15000 minutes pour lesquelles on avait mesuré précédemment les chaleurs de rétraction dans l'eau (1).

Rappelons que les fibres isolées ont une section cristalline sèche de l'ordre de 10^{-4} cm² et une longueur de plus de 10 cm. Leur poids sec varie entre 0,5 et 3 mgrs.

3b. Mesures de gonflement dans un excès d'eau

Les mesures de gonflement sont effectuées sur de petits morceaux de fibres longs de 2 à 3 mm. L'échantillon est tout d'abord microphotographié à l'état cristallin sec (séché à l'air), puis il est mis en contact avec de l'eau et chauffé lentement jusqu'à ce qu'il se rétracte. L'échantillon amorphe gonflé dans un excès d'eau est alors amené à la température désirée et microphotographié. Les volumes cristallin sec et amorphe gonflé sont calculés en unités arbitraires à partir des diamètres et longueurs observés. Le rapport du volume sec au volume gonflé est tout simplement la fraction de volume $v_2^{éq}$. L'équilibre de gonflement est très rapidement atteint.

La cellule de mesure, le mode opératoire suivi et les détails techniques ont été donnés dans un article précédent (4).

3c. Mesure des courbes force-longueur sur les fibres amorphes gonflées

Les courbes force-longueur sont mesurées sur les fibres amorphes gonflées dans un excès d'eau à-l'aide de l'appareil que nous avons décrit précédemment (6). Les résultats sont calculés et portés en graphique suivant l'équation [9a]: on porte les valeurs de f/TL en fonction des valeurs de $1/L^3$ correspondantes et les intercepts de la droite obtenue avec les axes de coordonnées permettent le calcul de L_i et de B. Le poids sec w_0 de chaque échantillon étudié est déterminé par pesée sous vide sur une spirale de quartz (4). L'équilibre de gonflement ayant été préalablement mesuré sur une petite portion de fibre, on dispose donc des données

Fig. 1. Résultats des mesures force-longueur faites à 85° C sur les fibres amorphes gonflées. Les résultats sont calculés suivant l'équation 9a

suffisantes pour le calcul de la concentration en liens intermoléculaires, plus exactement de $\nu\langle\alpha\rangle_0^2/N_a V_0$ (équation [10]).

4. Résultats expérimentaux

4a. Caractérisation des échantillons au point de vue de la concentration en liens intermoléculaires qu'ils contiennent

La fig. 1 reproduit les résultats des mesures force-longueur effectuées à 85° C sur les fibres amorphes gonflées dans un excès d'eau. Ces résultats obéissent bien à l'équation d'élasticité [9a] (sauf aux fortes élongations) et conduisent aux valeurs de B et de L_i caractéristiques données dans le tableau 1. Ces valeurs, combinées avec le poids sec w_0 des échantillons et la valeur de $v_2^{éq}$ (à 85° C) nous permettent de déduire les concentrations en liens intermoléculaires (au terme $\langle\alpha\rangle_0^2$ près). Celles-ci sont également données dans ce tableau.

Tableau 1

Temps de tannage en min.	L_i en cm.	B dynes/cm. deg.	$w_0 \cdot 10^3$ en gr.	$v_2^{éq}$	$10^6 \frac{\nu\langle\alpha\rangle_0^2}{N_a V_0}$ moles/cc.
5′	2,211	0,018	0,448	0,180	1,02
10′	2,005	1,43	0,924	0,240	37,8
15′	2,137	1,01	0,631	0,265	48,5
30′	1,720	2,63	0,654	0,288	83,7
60′	1,830	4,38	0,976	0,305	110
120′	1,976	6,61	1,538	0,353	135
300′	1,997	2,55	0,563	0,407	160
600′	2,064	6,32	1,355	0,420	180
900′	2,404	7,70	1,992	0,446	210
3.000′	2,284	3,80	0,781	0,468	247
15.000′	2,084	6,12	1,102	0,627	285

Remarquons que le nombre de liens formés n'est pas proportional au temps de tannage: la vitesse avec laquelle les liens apparaissent est très grande au début de la réaction, mais diminue très rapidement dans le temps pour devenir négligeable après 1.000 minutes.

4b. Etude de l'équilibre de gonflement des fibres amorphes dans un excès d'eau à 85° C. Calcul des valeurs de $\Delta\bar{G}_1$ et de χ_1 en fonction de $v_2^{éq}$

Les valeurs de $v_2^{éq}$ mesurées à 85° C et de $\frac{\nu\langle\alpha\rangle_0^2}{N_a V_0}$ données dans le tableau 1 sont suffisantes pour le calcul de l'énergie libre de dilution $\Delta\bar{G}_1$ et du paramètre χ_1 pour chacune des fibres gonflées. Les résultats des calculs sont donnés dans le tableau 2.

On remarque immédiatement que χ_1 varie avec $v_2^{éq}$, i. e. la composition du réseau gonflé.

Tableau 2

Temps de tannage en min.	$10^6 \frac{\nu\langle\alpha\rangle_0^2}{N_a V_0}$ moles/cc.	$v_2^{éq}$	$\Delta\bar{G}_1$ cal./mole	χ_1
5′	1,02	0,180	0,062	0,57
10′	38,7	0,240	0,256	0,59
15′	48,5	0,265	0,327	0,60
30′	83,7	0,288	0,572	0,61
60′	110	0,305	0,755	0,62
120′	135	0,353	0,947	0,65
300′	160	0,407	1,138	0,69
600′	180	0,420	1,282	0,70
900′	210	0,446	1,525	0,72
3.000′	247	0,468	1,770	0,74
15.000′	285	0,627	2,047	0,89

Le graphique 2 montre que χ_1 augmente quand la concentration en polymère dans la réseau gonflé augmente; on voit de plus que χ_1 tend vers la valeur 0,5 quand cette concentration tend vers zéro (solutions diluées). Une telle dépendance de χ_1 avec v_2 a été observée par d'autres auteurs sur d'autres systèmes polymère-solvant (7). Remarquons

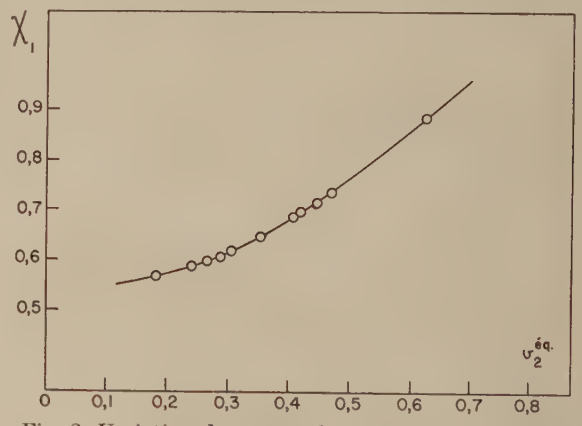


Fig. 2. Variation de χ_1 avec la composition du réseau polymérique amorphe gonflé

encore que le fait que χ_1 est, à toute composition, plus grand que 0,5 indique qu'il ne doit pas être possible de préparer une solution stable de collagène dans l'eau pure.

Il est illusoire de vouloir déterminer $\overline{\Delta H}_1/V_0$ et $\overline{\Delta S}_1/V_0$ à partir de mesures de $\Delta\bar{G}_1$ faites à différentes températures. Tout d'abord, ces valeurs ne nous serviraient à rien; nous ne pourrions pas les intégrer graphiquement suivant les équations [1] car nous ne disposons pas de données pour les valeurs de v_2 comprises entre 1 et 0,65. De plus, l'imprécision avec laquelle les valeurs de $v_2^{éq}$ sont obtenues exclut tout calcul de ce genre.

Les erreurs affectant $v_2^{éq}$ proviennent du fait que les fibres amorphes – surtout les fibres peu tannées – ont tendance à s'écraser et à présenter un diamètre – et donc un volume gonflé – trop grand, d'où une valeur de $v_2^{éq}$ trop petite. De plus, la fibre peut bouger lors de sa rétraction dans la cellule de mesure et présenter un diamètre gonflé ne correspondant pas au diamétre sec mesuré, d'où cause d'erreur importante étant donné que la section d'une fibre n'est pas cylindrique. Pour éviter cette erreur, on surveille attentivement les mouvements de la fibre lors de sa rétraction et l'on n'effectue les mesures de volume amorphe gonflé que si ce mouvement de la fibre n'a pas fait tourner le diamètre à observer. Dans le cas contraire, on recommence les expériences avec un nouvel échantillon.

4c. Etude de l'équilibre de gonflement en fonction de la température des fibres tannées 120, 900, 3000 et 15000 minutes. Calcul de $\Delta H_{mél}/V_0$

Les variations de volume d'un même échantillon gonflé avec la température – donc $dv_2^{éq}/d\ln T$ – peuvent être mesurées de façon assez précise. Dès que la fibre est rétractée, il suffit en effet d'ajuster la température aux valeurs voulues et de microphotographier chaque fois l'échantillon, celui-ci ne bougeant plus dans la cellule.

Pour une fibre donnée, les variations de $v_2^{éq}$ entre 60° et 95° C étant relativement petites, on pourra calculer $\varkappa_1$ à partir des valeurs de χ_1 calculées pour chacune des températures en supposant simplement χ_1 indépendant de v_2. Plus simplement encore,

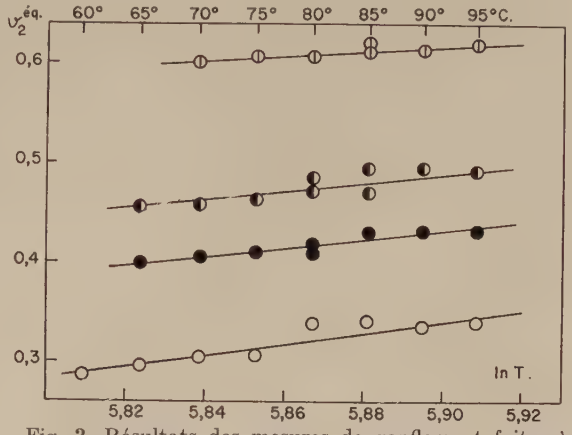


Fig. 3. Résultats des mesures de gonflement faites à différentes températures sur les fibres tannées 120 (○), 900 (●), 3.000 (◐) et 15.000 (ⓘ) minutes

Tableau 3

Temps de tannage en min.	$v_2^{éq}$ 60° C	65° C	70° C	75° C	80° C	85° C	90° C	95° C
120′	0,286	0,295	0,303	0,306	0,340	0,342	0,336	0,340
900′	—	0,400	0,405	0,410	0,410 0,418	0,430	0,432	0,432
3.000′	—	0,455	0,458	0,463	0,472 0,486	0,470 0,490	0,495	0,492
15.000′	—	—	0,602	0,608	0,608	0,612 0,627	0,615	0,620
T (° K)	333,2	338,2	343,2	348,2	353,2	358,2	363,2	368,2
$10^3/T$	3,0012	2,9568	2,9138	2,8719	2,8312	2,7917	2,7533	2,7159
ln T	5,8087	5,8236	5,8383	5,8528	5,8670	5,8811	5,8950	5,9086

Tableau 4

Temps de tannage en min.	$\frac{d\,v_2^{éq}}{d\ln T}$ T en ° K	$10^6\,\frac{\nu\langle\alpha\rangle_0^2}{N_a V_0}$ moles/cc.	$\langle v_2^{éq}\rangle$ à 85° C	{éq. [7]} voir note	$\varkappa_1$ équat. [7]	$\varkappa_1$ χ_1 vs. ln T
120′	0,52	135	0,347	— 0,70	— 0,36	— 0,32
900′	0,44	210	0,438	— 0,78	— 0,34	— 0,32
3.000′	0,42	247	0,478	— 0,88	— 0,37	— 0,34
15.000′	0,25	285	0,621	— 1,36	— 0,34	— 0,33

$\varkappa_1 = \langle -0{,}34 \pm 0{,}02\rangle$.

{éq. [7]} = terme entre accolades dans l'équation [7] calculé à partir des valeurs de $\langle v_2^{éq}\rangle$ à 85° C.

et de $\frac{\nu\langle\alpha\rangle_0^2}{N_a V_0}$ données dans ce tableau.

on pourra calculer $\varkappa_1$ à partir de la valeur de $d\, v_2^{éq}/d \ln T$ (équation [7]).

Le tableau 3 donne les résultats des mesures de gonflement que l'on a effectuées sur les fibres tannées 120, 900, 3000 et 15000 minutes. Les valeurs de $v_2^{éq}$ portées en fonction de ln T (fig. 3) conduisent aux valeurs

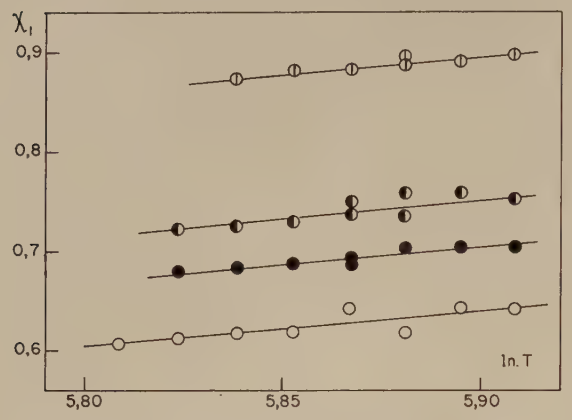


Fig. 4. Dépendance de χ_1 avec la température (pour des domaines de $v_2^{éq}$ étroits). On remarque le parallélisme des droites tracées, indiquant donc la constance de $\varkappa_1$. Fibres tannées 120 (○), 900 (●), 3.000 (◐) et 15.000 (ⓘ) minutes

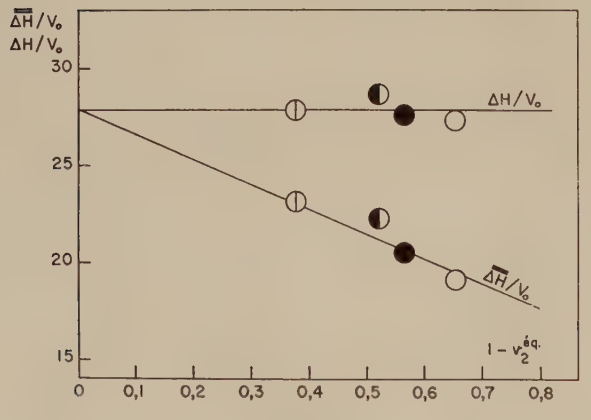


Fig. 5. Extrapolation des chaleurs de rétraction $\overline{\Delta H}/V_0$ à $(1 - v_2^{éq}) = 0$ c'est-à-dire au collagène sec. Les valeurs de l'enthalpie de fusion $\Delta H/V_0$ du collagène données dans le tableau 5 sont également portées dans ce graphique

de $\varkappa_1$ données dans le tableau 4; on y donne également les valeurs de $\varkappa_1$ calculées suivant l'équation [4] (fig. 4).

Comme le montre ce tableau, $\varkappa_1$ est indépendant de la composition du réseau gonflé et cela dans un domaine allant de $v_2 = 0{,}28$ à $v_2 = 0{,}62$. On peut donc calculer $\Delta H_{mél}/V_0$ à l'aide de l'équation [3b] comme on l'a exposé.

Pour ce calcul, on a adopté la valeur moyenne $\varkappa_1 = -0{,}43$ et les valeurs de $v_2^{éq}$ mesurées à 85° C. Le tableau 5 résume les résultats de ces calculs. La chaleur de mélange du collagène amorphe sec avec l'eau est donc négative.

5. Calcul de la chaleur de fusion du collagène et conclusions

Reprenons maintenant les valeurs que nous avions trouvées dans un travail précédent (1) pour les enthalpies de rétraction $\overline{\Delta H}/V_0$ des fibres tannées 120, 900, 3000 et 15000 minutes.

Si, comme on l'a alors montré (1), on retranche à ces valeurs les chaleurs de mélanges correspondantes que nous venons de trouver, on doit obtenir la chaleur de fusion du collagène sec, c'est-à-dire un résultat indépendant du degré de tannage.

Le tableau 5 montre qu'il en est bien ainsi: la chaleur de fusion du collagène sec est trouvée indépendante du degré de tannage.

Tableau 5

Temps de tannage en minutes	$\overline{\Delta H}/V_0$ cal./cc.	$\Delta H_{mél}/V_0$ à 85° C cal./cc.	$\Delta H/V_0$ cal./cc.
120	19,1	— 8,4	27,5
900	20,6	— 7,2	27,8
3.000	22,3	— 6,7	29,0
15.000	23,2	— 4,8	28,0
Erreur estimée	± 1	± 0,4	± 1,4

La valeur moyenne trouvée est de:

$$\Delta H/V_0 = 28 \pm 1{,}5 \text{ cal./cm}^3 .$$

Cette valeur est identique à celle que nous avions estimée en extrapolant nos mesures de $\Delta H/V_0$ (chaleur de rétraction) en fonction des valeurs de $(1 - v_2^{éq})$ à $(1 - v_2^{éq}) = 0$, c'est-à-dire au collagène sec. A titre d'information, nous reproduisons le graphique qui nous avait permis cette extrapolation; on y a ajouté les valeurs de $\Delta H/V_0$ données dans la tableau 5. La pente de la droite que nous avions tracée doit être égale à $\varkappa_1 \frac{RT}{V_1}$; elle permet donc de calculer la valeur de $\varkappa_1$ à partir de mesures d'une tout autre nature que les mesures de gonflement. On trouve ainsi $\varkappa_1 = -0{,}32$, c'est-à-dire une valeur en parfait accord avec celles que nous avons mesurées ici.

La comparaison de la valeur de la chaleur de fusion que nous rapportons ici avec les valeurs mesurées par d'autres auteurs en utilisant d'autres méthodes a été faite dans un article précédent [1].

Remerciements

Je tiens à remercier Monsieur *J. Barbette* pour le soin avec lequel il a effectué certaines des mesures rapportées ici. Je remercie également le Dr. *H. Tompa* dont les avis éclairés m'ont été utiles lors de la rédaction de ce travail.

Liste de quelques symboles utilisés et définitions des quantités qu'ils représentent

$\langle\alpha\rangle_0$ rapport entre la distance quadratique moyenne $\langle r_{i0}^2\rangle^{1/2}$ séparant les extrémités d'une chaîne dans le réseau amorphe isotrope non gonflé (c'est-à-dire séparant deux liens intermoléculaires successifs situés sur un même macromolécule) et la distance quadratique moyenne $\langle r_0^2\rangle^{1/2}$ qui séparerait les extrémités de la molécule que l'on obtient en détachant la chaîne considérée du réseau (état de référence); ce paramètre est voisin de l'unité [voir référence (3)].

$\Delta H/V_0$, $\Delta S/V_0$: variation d'enthalpie et d'entropie accompagnant la fusion de 1 cm³ de collagène cristallin sec: ces quantités sont appelées ici enthalpie et entropie de fusion du collagène.

$\overline{\Delta H}/V_0$, $\overline{\Delta S}/V_0$: variations d'enthalpie et d'entropie accompagnant la rétraction dans un excès d'eau de 1 cm³ de collagène cristallin sec: ces quantités sont appelées ici enthalpie et entropie de rétraction.

$\Delta G_{\text{mél}}/V_0$, $\Delta H_{\text{mél}}/V_0$, $\Delta S_{\text{mél}}/V_0$: énergie libre, enthalpie et entropie intégrales de mélange d'un cm³ de collagène sec avec la quantité d'eau correspondent à l'équilibre de gonflement.

$\overline{\Delta G}_1$, $\overline{\Delta H}_1$, $\overline{\Delta S}_1$: variations d'énergie libre, d'enthalpie et d'entropie d'une solution (fibre gonflée) quand on lui ajoute, à pression et température constantes, une mole de solvant: ces quantités sont appelées aussi énergie libre, entropie et enthalpie de dilution.

$\Delta G_{\text{élast}}$, $\Delta H_{\text{élast}}$, $\Delta S_{\text{élast}}$: différences d'énergie libre, d'enthalpie et d'entropie entre l'état d'un réseau polymérique déformé caractérisé par une dimension quadratique moyenne d'une chaîne $\langle r^2\rangle^{1/2}$ dont les composantes sont $\langle x^2\rangle^{1/2}$, $\langle y^2\rangle^{1/2}$ et $\langle z^2\rangle^{1/2}$ et l'état de référence du réseau caractérisé par la dimension quadratique $\langle r_0^2\rangle^{1/2}$ et dont les composantes sont $\langle x_0^2\rangle^{1/2} = \langle y_0^2\rangle^{1/2} = \langle z_0^2\rangle^{1/2}$ (état isotrope).

Résumé

Nous avons mesuré, en fonction de la température, le degré de gonflement dans l'eau de fibres de collagène amorphes qui ont été tannées différemment, ceci dans le but de pouvoir déterminer, pour chaque degré de tannage (pontage chimique) la chaleur de mélange du collagène amorphe sec avec l'eau de gonflement.

En utilisant la théorie relative au gonflement des réseaux polymériques amorphes dans un excès de diluant, on a pu montrer que le paramètre thermodynamique χ_1 caractéristique du système collagène-eau (paramètre de *Flory-Huggins*) varie avec la composition du réseau gonflé. Par contre, le paramètre «enthalpique» correspondant $\varkappa_1 = -[\partial\,\chi_1/\partial \ln T]_{v_2} = -0{,}34$ est indépendant de cette composition.

La chaleur de mélange $\Delta H_{\text{mél}}/V_0$ d'un cm³ de collagène amorphe sec avec l'eau de gonflement peut être calculée pour les différents degrées de tannage. Elle a le signe de $\varkappa_1$, i. e. elle est négative et est donnée par:

$$\Delta H_{\text{mél}}/V_0 = RT\,\varkappa_1\,(1 - v_2^{\text{éq}})\,.$$

Sa valeur absolue est donc d'autant moins importante que le degré de tannage des fibres est poussé; $v_2^{\text{éq}}$ augmente en effet avec la concentration en liens intermoléculaires introduits dans les échantillons.

La variation d'enthalpie accompagnant la transformation d'une fibre de collagène cristalline sèche en fibre amorphe gonflée (enthalpie de rétraction dans l'eau) diminuée de la chaleur de mélange correspondant au gonflement de la fibre amorphe sèche dans l'eau donne la chaleur de fusion du collagène sec. Cette quantité est égale à:

$$\Delta H/V_0 = 28 \pm 1{,}5 \text{ cal./cm}^3$$

et est indépendante du degré de tannage comme on doit s'y attendre.

Summary

We have measured the temperature dependence of the swelling of amorphous collagen fibres of different degrees of tanning in an excess of water. This was done for the purpose of determining the heat of mixing of amorphous dry collagen with the equilibrium swelling water for each degree of tanning (chemical cross-linking).

Using the theory of swelling of polymeric networks in an excess of diluent we were able to show that the parameter χ_1 of the system collagen-water (*Flory-Huggins* parameter) is a function of the composition of the swollen network. On the other hand, the energy parameter $\varkappa_1 = -(\partial\,\chi_1/\partial \ln T)_{v_2} = -0{,}34$ is found to be concentration independent.

The heat of mixing $\Delta H_{\text{mél}}/V_0$ of 1 cm³ of dry amorphous collagen with the equilibrium swelling water can be calculated for the different degrees of tanning. It has the same sign as $\varkappa_1$, i. e. is negative, and is given by

$$\Delta H_{\text{mél}}/V_0 = RT\,\varkappa_1\,(1 - v_2^{\text{éq}})\,.$$

Its absolute value decreases therefore with increasing degrees of tanning, since $v_2^{\text{éq}}$ increases with the density of the cross-links in the sample.

The change in heat content on transforming 1 cm³ of dry crystalline collagen fibre into amorphous swollen fibre (heat of shrinking in water), decreased by the heat of swelling of the dry amorphous fibre in water, gives the heat of fusion of dry collagen. This latter equals

$$\Delta H/V_0 = 28 \pm 1.5 \text{ cal/cm}^3$$

and is, as expected, independent of the degree of tanning.

Zusammenfassung

Um die Mischungswärme des amorphen trockenen Kollagens mit dem Quellungswasser zu bestimmen, wurde die Temperaturabhängigkeit des Quellungsgrades von verschieden stark gegerbten amorphen Kollagenfasern gemessen.

Auf Grund der Theorie der Quellung von amorphen polymeren Netzwerken in einem Überschuß von Quellungsmittel konnte gezeigt werden, daß der thermodynamische (*Flory-Huggins*) Parameter χ_1 für das System Kollagen-Wasser vom Quellungsgrad des

Netzwerkes abhängt. Hingegen ist der Enthalpieparameter $\varkappa_1 = -[\partial \chi_1/\partial \ln T]_{v_2} = -0{,}34$ davon unabhängig.

Die Mischungswärme $\Delta H_{\text{mél}}/V_0$ eines cm³ trockenen amorphen Kollagens mit dem Quellungswasser kann für verschiedene Gerbungsgrade (Vernetzungsgrade) berechnet werden. Sie hat das gleiche Vorzeichen wie $\varkappa_1$, d. h. ist negativ, und gehorcht der Gleichung:

$$\Delta H_{\text{mél}}/V_0 = RT\,\varkappa_1\,(1 - v_2^{\text{éq}})\,.$$

Der Betrag der Mischungswärme ist um so kleiner, je höher der Gerbungsgrad der Faser ist; in der Tat wächst $v_2^{\text{éq}}$ mit der Konzentration der Vernetzungspunkte an.

Wenn von der Enthalpieänderung, welche mit dem Übergang von einer trockenen kristallinen Faser zu einer gequollenen amorphen verbunden ist, (Schrumfungsenthalpie im Wasser), die oben definierte Quellungsenthalpie $\Delta H_{\text{mél}}/V_0$ abgezogen wird, so bleibt die Schmelzwärme des trockenen Kollagens übrig. Diese Schmelzwärme beträgt:

$$\Delta H/V_0 = 28 \pm 1{,}5 \text{ cal./cm}^3$$

und ist, wie zu erwarten, vom Vernetzungsgrad (Gerbungsgrad) des Fadens unabhängig.

Références

1) *Oth, J. F. M.*, Kolloid-Z. **164**, 114 (1959).
2) *Flory, P. J.*, J. Chem. Phys. **10**, 51 (1942); *M. L. Huggins*, J. Phys. Chem. **46**, 151 (1942); Ann. N. Y. Acad. Sci. **41**, 1 (1942). Voir aussi: *P. J. Flory*, Principles of Polymer Chemistry, Chap. XII (Ithaca, N. Y. 1953). *H. Tompa*, Polymer Solutions, Chap. IV (London 1956).
3) *Flory, P. J.*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5222 (1956).
4) *Oth, J. F. M.*, Kolloid-Z. **162**, 124 (1959).
5) *Oth, J. F. M.* (résultat non publié).
6) *Oth, J. F. M.*, Kolloid-Z. **162**, 118 (1959).
7) *Flory, P. J.*, Principles of Polymer Chemistry, Chap. XII, p. 515 (Ithaca, N. Y. 1953).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller****, Marburg/L.,* ***Georg-Voigt-Str. 1****⁰.*

Herausgeber und Verlag

Beitrag zur magnetischen Rosttheorie von Ackermann

Von S. Yamaguchi (Tokyo, Japan)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 5. November 1959)

Eine normale Rasierklinge des harten Stahles diente als Versuchsmaterial zur Korrosion. Der remanente Magnetismus dieses Stückes betrug ungefähr 10^4 Gauss. Das Gefälle des Magnetfeldes, das sich am Rand der Probe befand, wurde mit den Elektronenstrahlen ermittelt, da es mit der Korrosion derselben einen engen Zusammenhang haben soll. Ein dünnes Bündel der Elektronen ($\varnothing \simeq 0{,}05$ mm) streift den scharfen Rand der Probe und verbreitert sich bzw. spaltete durch den Feldgradienten an der Probe auf. Hieraus ist der Feldgradient an der Probe abschätzbar.

Abb. 1 ist ein Beugungsbild, das in einer bestimmten Stelle an der Probe mit dem größten Feldgefälle aufgenommen wurde. Die Beugungsringe sind gestört. In Abb. 2 ist das Zentrum der Abb. 1 optisch zwölffach vergrößert. Man erkennt eine Aufteilung in viele Strah-

Abb. 1. Beugungsbild am Rand der Rasierklinge. Es ist durch das steile Magnetfeldgefälle gestört. Wellenlänge: 0,0328 Å. Kameralänge: 495 mm. Positiv in 2,3facher Vergrößerung

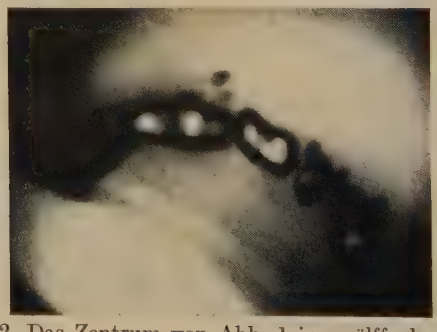


Abb. 2. Das Zentrum von Abb. 1 in zwölffacher Vergrößerung. Aufspaltung

len. Es gilt für die Beziehung zwischen der magnetischen Verbreiterung (ΔZ) des Elektronenbündels und dem Feldgefälle ($\partial Hz/\partial z$):

$$\Delta Z = e \left| \frac{\partial Hz}{\partial z} \right| \cdot \Delta X \cdot \frac{\lambda\, l\, L}{h}\,, \qquad [1]$$

wo e die Elektronenladung, ΔX der Durchmesser des einfallenden Strahles, λ die Wellenlänge (hier 0,0328 Å), l die magnetische Weglänge der Elektronen, L die Kameralänge (495 mm) und h die *Planck*sche Konstante bedeutet. Aus Abb. 2 ergibt sich $\Delta Z/\Delta X \simeq 3$, also $|\partial Hz/\partial z| \simeq 10^6$ Gauss/cm, wenn man $l \simeq 1\,\mu$ annimmt. Sägezahnartige Gestalt der Kante der Probe bewirkt die Aufspaltung, wie man sie in Abb. 2 sieht.

Nunmehr wurde mit derjenigen Probe, die Abb. 1 und 2 lieferte, ein Korrosionsversuch angestellt: Die Probe wurde in eine wäßrige Lösung von Kochsalz (3 Gew.-%) eingetaucht. Schon nach 5 Stunden entstand ein roter Niederschlag, der Korrosion an einer bestimmten Stelle der Kante der Probe anzeigte. Diese aktive Stelle für die Korrosion stimmte sehr genähert mit dem Ort des größten Feldgradienten überein. Da dieser Ort am stärksten eine Magnetostriktion erleidet, läßt sich diese Korrosion als eine Art Spannungskorrosion verstehen. Diese Beobachtungen unterstützen die magnetische Rosttheorie, die von *Ackermann* gegeben wurde (1).

Schrifttum

1) *Ackermann, A.*, Kolloid-Z. **137**, 20 (1954).

Patentbericht

Polymerisationsinitiatoren

Von B. Waeser (Elmshorn))*

(Eingegangen am 8. Oktober 1959)

Einleitung

Der Verfasser hat in früheren Bänden dieser Zeitschrift (1) u. a. über Inhibitoren, Additive auf dem Mineralölgebiet sowie über Plastifikatoren, Weichmacher und Vulkanisationsbeschleuniger berichtet und damit bereits Gebiete berührt oder gestreift, die dem jetzt zu behandelnden Thema mehr oder weniger verwandt sind. Wenn er mit der vorliegenden Arbeit versucht, einen repräsentativen Querschnitt durch die in Betracht kommende Patentliteratur zu legen, so geschieht es nicht nur, weil er dazu von vielen Seiten ermuntert wird, sondern zumal deshalb, um Entwicklungstendenzen und Arbeitsrichtlinien aufzuzeigen. Dem Verfasser ist an sich, wie aus seinen früheren Veröffentlichungen hervorgeht, die technische Katalyse und ihre Rolle bei der Oxydation von SO_2 sowie bei der Synthese und Verbrennung von Ammoniak seit Jahrzehnten so vertraut, daß er schon frühzeitig den Begriff des „Katalysierens" zusammenfassend genau so gebrauchte, wie es für die Vorgänge des Filtrierens, Destillierens, Zentrifugierens usw. seit langem üblich ist.

Bei dem hierunter gegebenen Ausschnitt handelt es sich praktisch um den Aufbau von Kunststoffen mit Einschluß des synthetischen Kautschuks. Die Gesamtzahl der in Frage kommenden Patente erreicht viele Tausende, so daß die hier berücksichtigten (es sind 403) wirklich nur als Beispiele zu betrachten sind und auch nur in Stichworten wiedergegeben werden können. Die wirtschaftliche Bedeutung ist sehr groß und die Weiterentwicklung bis in die allerjüngste Zeit hinein außergewöhnlich lebhaft, was bei dem starken Interesse der Praxis nicht überraschen kann. Da die einzelnen Patentschriften häufig sehr umfangreich sind und ganze Substanzgruppen umfassen, ist die hier räumlich gebotene Kürze nur zu erreichen, wenn von vornherein auf Systematik (die zudem durchaus fragwürdig bleiben müßte) verzichtet und der Leser gebeten wird, sich die Mühe zu machen, die im wesentlichen ziffernchronologischen Reihen durchzuarbeiten. Wenn soeben gesagt wurde, daß eine strenge Systematik nicht so recht am Platze ist, so gilt das natürlich nur für das Patentgebiet, weil dort oft nichtchemische Gesichtspunkte ausschlaggebend sind. Um für die kritische Arbeit besonders auch im Hinblick auf die kolloidchemische Betrachtungsweise mancher Probleme jedoch wenigstens gewisse Anhaltspunkte zu bieten, sei zunächst ein ganz gedrängter Überblick über einige allgemeine Grundlagen und die neueste einschlägige Literatur gegeben.

Grundlagen und Überblick

In Bd. I der 3. Aufl. von *Houwinks* Chemie und Technologie der Kunststoffe (2) sagen *W. Kern* und *H. Kämmerer*, daß einige einfache organische Verbindungen mit Doppelbindungen spontan oder unter dem Einfluß von Beschleunigern oder Katalysatoren in makromolekulare Substanzen übergehen können und daß auch ringförmige Verbindungen wie Äthylenoxid, Äthylenimin, Tetrahydrofuran, Caprolactam usw. polymerisieren können. Die Polymerisation insbesondere von ungesättigten Körpern ist nach *Staudinger* eine Kettenreaktion, deren Zwischenprodukte keine oligomeren oder polymeren Molekeln, sondern im Wachstum begriffene Ketten mit mindestens einem aktiven Kettenende sind. Experimentell können die Polymerisation in Substanz als solcher, d. h. die Blockpolymerisation, die Lösungspolymerisation unter Zusatz eines mit den Monomeren mischbaren Lösungsmittels, die Emulsionspolymerisation mit meist in Wasser emulgierten Monomeren und die Perl- oder Suspensionspolymerisation mit monomeren Tröpfchen in einer nicht mischbaren flüssigen Phase unterschieden werden. Von großer praktischer Bedeutung ist die beschleunigte Polymerisation, die durch Zusatz kleiner Mengen gewisser Stoffe bewirkt wird. Sie werden häufig als Katalysatoren bezeichnet, obgleich sie der Grundeigenschaft derselben, an der durch sie ausgelösten Reaktion nicht merkbar teilzunehmen, nur in reinen Gasphasesystemen entsprechen. Im Gegenteil, sie werden sogar bei den vorgenannten Polymerisationsvorgängen verbraucht. Da diese aber für die hier betrachteten Zweige der Kunststoff-Kautschuk-Technik praktisch ausschlaggebend sind, ist es entweder richtiger, von Beschleunigern oder Initiatoren (3) statt schlechthin von Katalysatoren zu sprechen, oder wenn dieser Ausdruck traditionell beibehalten wird, wenigstens an den obigen Vorbehalt zu denken. Selbstverständlich gibt es, wie hier bemerkt sei, Übergänge (4), die von verschiedenen Seiten betrachtet werden können, ebenso erwähnenswert erscheint aber auch, daß die weitere Durchforschung von Polymerisationsvorgängen vom kolloidchemischen Standpunkt aus wahrscheinlich zu interessanten Fortschritten in

*) Elmshorn b. Hamburg, Moordamm 70

der Betrachtung der gesamten Systeme führen dürfte, wie oben bereits erwähnt wurde.

Wenn die synthetischen makromolekularen Stoffe einschließlich des Kautschuks in ihrer Gesamtheit in einer so mustergültigen Form betrachtet werden, wie es in dem gleichfalls von *W. Kern* bearbeiteten bzw. mitgestalteten 59. Kapitel im *Karrer*schen Lehrbuch (5) geschieht, dann drängt sich der vielen Polymerisationsbeschleunigern der gedachten Art gemeinsame Charakter auf. Er ist dadurch gegeben, daß viele Initiatoren unter den Bedingungen der Polymerisation Radikale bilden oder doch mit ihnen vergleichbar sind. Zu nennen sind z. B. reversible Radikale, wie Diphenylcyanmethyl oder Triphenylmethyl, thermisch irreversibel in Radikale zerfallende Äthanderivate, Bleitetraäthyl o. dgl., thermisch spaltende Azokörper, atomarer Wasserstoff, kathodisch an Blei oder Quecksilber abgeschiedener Wasserstoff, Peroxide sowie Redoxsysteme. Auch für viele Fälle der Polymerisationsbegünstigung durch Licht, radioaktive Bestrahlung oder Ultraschall ist Bildung von Radikalen als maßgebend anzunehmen. Da allgemein gültige Regeln für die Auswahl von Initiatoren und speziell von den oft sehr wirksamen Redoxsystemen bisher nicht aufgefunden sind, was natürlich den Patentbearbeitern zahlreiche Abwandlungen und Möglichkeiten offen läßt, seien wenigstens einige gebräuchliche Redox-Kombinationen mitgeteilt:

Oxydationsmittel	↔	Reduktionsmittel
Wasserstoffsuperoxid		Sulfide
Persulfate		Hydrosulfite u. Derivate
Peroxide (Benzoylperoxid usw.)		Thiosulfate, Sulfinsäuren
Chlorate		Mercaptane
Molekularer Sauerstoff in kleinen Mengen		Hydrazin u. Derivate
		Endiole (Zucker)
		Eisen II(-pyrophosphat).

Auf die Ionenkettenpolymerisation und ihren nichtradikalischen Mechanismus sei wegen ihrer gleichfalls großen Bedeutung besonders und ebenso verwiesen, wie auf die außerordentlich wichtige Rolle der metallorganischen Polymerisation z. B. unter Mitwirkung von Al- oder Li- Verbindungen.

Was schließlich die Polymerisation bei einzelnen Kunststoff-Klassen anbetrifft, so ist zu unterstreichen, daß darüber, was bei der riesigen Ausdehnung der Kunststoff-Literatur nicht verwunderlich ist, sehr viele Arbeiten und Buchveröffentlichungen (6) vorliegen. Wie stark manche Probleme, erinnert sei z. B. an die Erzielung stereospezifischer Strukturen, noch im Fluß sind, lehren u. a. richtungsweisende Beiträge von *K. Ziegler* und *G. Natta* sowie zahlreiche Vorträge der IUPAC-Veranstaltungen bzw. der Kunststoff-Tagung des Jahres 1959. Auch gewisse Erkenntnisse über Copolymerisate, über die Abhängigkeit der Eigenschaften Hochpolymerer von der Vorgeschichte des Materials (7), über das Zusammenspiel von Emulgatoren, Netzmitteln, Reglern oder Aktivatoren mit Initiatoren und über die von restlichen metallorganischen Verbindungen auf die Kunststoff-Eigenschaften ausgeübten Einflüsse (8) sind in diesem Zusammenhang von ebenso großer Bedeutung wie alte Erfahrungen mit *Friedel-Crafts*-Reaktionen.

Deutsche Patente

Wenn auch im wesentlichen die Patentklassen(gruppen) 12 o- 26/03 sowie 39c- 25/01, 39 c- 25/05 und 39 c 30 zu Grunde gelegt sind, so sind doch in Fällen, in denen es zur Herausstellung der Arbeitsrichtung wichtig erschien, auch andere Gruppen berücksichtigt worden (z. B. aus 39b die Gruppen 8, 4/01, 5/07, 22/04 bis 22/06 usw.), so daß sich insgesamt ein ausreichender Überblick über die einschlägigen Patentveröffentlichungen der letzten Jahre ergeben dürfte. Wenn nicht anders vermerkt, handelt es sich bei den Zitaten um DPB bzw. ab Nr. 1000000 daneben auch um entsprechende DAS.

DRP 763141/1937 betrifft die kontinuierliche Herstellung von Vinylchlorid (Monomeres) aus Acetylen und HCl in der Gasphase über Aktivkohle bei zeitweiser Zufuhr von Hg-Dampf, während das DRP 765591/1940 Kunststoff-Weichmacher aus Dienen und aromatischen Kohlenwasserstoffen über $AlCl_3$ aufbaut. Die Polymerisation ringförmiger Lactame wird gemäß DB/DDR 2719/1942 unter Mitwirkung von NaOH, KOH, Natriumzinkat bzw. -citrat o. dgl. bewirkt.

In 803857 und 803958, beide 1948, werden als Hilfsmittel für die Vinylchlorid-Polymerisation Sulfophthalsäureester bzw. Natriumpersulfat bzw. -phosphat empfohlen. Für Methylmethacrylate ist gemäß 805720/1949 das 2-Methyltetrahydrofuranperoxyd wirksamer Beschleuniger. 807440/1949 schlägt bei der Vinylphenolmischpolymerisation die Mitverwednung von Alkalien oder organischen Säuren (Bernsteinsäure o. dgl.) vor, nach 812963/1950 sind dagegen starke Mineralsäuren, mit Säure behandelte Tone, BF_3, $POCl_3$ usw. zweckmäßiger. Bei Vinylalkoholen wirkt Überchlorsäure beschleunigend (807849/1950). In der Patentschrift 813214/1948 wird angegeben, daß die Äthylenpolymerisation oberhalb 50 at durch Perverbindungen aktiviert wird, die in Mengen von 0,1–3% gemäß 813459/1949 auch dazu dienen, die Polymerisation von Vinylchlorid in Perlform anzuregen. Benzoylperoxid wirkt nach 813460/1950 in Dosen von 0,005–1% bei Methacrylaten günstig. Die an sich nicht leichte Polymerisation von Polytetrafluoräthylen wird durch Dibernsteinsäureperoxid (813462/1950) begünstigt. Für Styrol gibt die Patentschrift 813457/1949 an, mit Hilfe des Alkalisalzes von n-Octylphthalsäure o. dgl. (2%) zu emulgieren und zusätzlich mit 0,15% Ammoniumpersulfat als Initiator zu arbeiten. 815844/1950 betrifft Olefingemische mit 0,1–4% aromatischen Divinylverbindungen. In 818691/1949 wird empfohlen, bei Halogenacrylsäureverbindungen mit (0,08%) Benzoylperoxid zu polymerisieren. Wenn Polymerisierung von Isobutylenoxid in Betracht kommt, bedient sich 818118/1949 eigentlicher *Friedel-Crafts*-Reaktionen mit BF_3, $AlCl_3$, $SnCl_4$ o. dgl., die auch für die ähnlichen Synthesen nach 818257/1950 maßgeblich sind. Peroxide bzw. Persulfate werden für Vinyl-Phenole (818120/1950) und Tetrafluoräthylene (818258, 818259, beide 1950) in Vorschlag gebracht.

In der Patentschrift 821554/1949 wird die Verbesserung der Vinylpolymerisation in Gegenwart von Peroxiden insofern unter Schutz gestellt, als das Ausgangsmonomere, sei es nun Chlorid oder Acetat usw., mit dem Cu- oder Zn-Salz einer schwachen Säure vorbehandelt wird. Spezielle Abwandlungen der Arbeitsweise nach *Friedel-Crafts* beansprucht 818695/1950 (Isobutylen). In 825897/1948 wird festgestellt, daß Aldehyd in „statu nascendi" alle Polymerisationen beschleunigt. Nach 827555/1949 sind dabei lösliche Salze der Myristin-, Palmitin- und Ölsäure besonders wirksame Polymerisationsemulgatoren und nach 827556/1949 Zusätze von Schutzkolloiden sehr empfehlenswert. Die Styrolpolymerisation (827557/1950) wird durch Benutzung von Ammonium- oder Alkalipersulfat oder Alkaliperborat erleichtert. 832498/1950 erstreckt sich auf die Aktivierung der PVC-Herstellung durch wasserlösliche Salze solcher Schwermetalle, die in mehreren Oxydationsstufen auftreten, und von Substanzen, die Schwermetallionen komplex zu binden vermögen (z. B. Fe-K-

Arabonat, Fe-Pyrogallat, K_4FeCy_6 oder K_3FeCy_6). Die Polymerisation von substituierten Amiden der Acrylsäuren wird durch Kaliumpersulfat angeregt (832680/1948). Die ICI-Polymerisation des Äthylens bei mindestens 500 at, vorzugsweise aber mindestens 1500 at, und 100–400°, vorzugsweise 150–250°, erfolgt in Gegenwart geringer Mengen Sauerstoff (836711/1937, Schutzdauer verlängert). Butyl- bzw. Benzoylperoxid wird gemäß 838064, 838508 und 838509, sämtlich von 1949, für verschiedene Polymerisationen eingesetzt (Styrol usw.). Niedere Al-Alkohole (Al-Isopropylalkoholat) sind für Äthylenverarbeitung dienlich (838955/1950). Gemäß 841505 (1950) soll bei ungesättigten Alkoholen das organische Peroxyd auch durch H_2O_2 am Rückflußkühler ersetzt werden können. In 842270/1950 wird ein Verfahren zur Polymerisation von Äthylen und Allylalkohol schutzbeansprucht, das darauf beruht, bei 100–2000 at/70–200° neben Peroxiden auch Azonitril mitzuverwenden. Wenn Vinylester mittels Persulfaten polymerisiert werden, hat sich nach 842406/1950 das Natriumsalz von sulfonierten Petroleumfraktionen als Emulgator bewährt. Der Umsatz von Vinylalkohol wird durch kaustische Alkalien oder Alkalimethylat begünstigt (842408/1950). Für Polyvinylidencyanide ist gemäß 842544/1949 Diazolthioäther ein brauchbares Hilfsmittel. Die Wirkung von Peroxiden bei der Polymerisation von Vinyl- oder Vinylidenchlorid kann nach 842545/1950 durch wasserlösliche Bleisalze (besonders Bleiacetat) weiter gesteigert werden. Bei der Äthylenpolymerisation in Kügelchenform wird die Suspension durch Phosphate von Ba, Ca o. dgl. stabilisiert (843348/1950). Zusatz von wasserlöslichen Stickstoffbasen einschließlich Ammoniak wirkt auf die Vinylchloridpolymerisation mittels Ammoniumpersulfat günstig (850667/1943).

Die Bildung von Polymethacrylaten wird, wie in der Patentschrift 854435/1949 angegeben ist, speziell durch Benzoyl- bzw. Dibrombenzoylperoxid erleichtert. 854707/1943 bezieht sich auf *Friedel-Crafts*-Reaktionen unterhalb — 10° und 861156/1944 auf Benutzung von Sulfinsäuren (Benzolsulfinsäure) für Methacrylate. Das zur Polymerisation von Isopren o. dgl. geeignete $AlCl_3$ soll besonders in Methylchlorid gelöst werden (852303 mit 863262/1950). Empfohlen werden allgemein zur Beschleunigung von Polymerisationsvorgängen substituiertes Hexamethylendiamin in 863414/1942, Benzoylperoxid mit Ferroammoniumsulfat in 863996/1943, Gemische von anorganischen/organischen Peroxiden mit Metallammoniakaten (für PVC) in 866095/1944 bzw. Persäuren oder ihre Salze mit geringen Mengen H_2O_2 in 868974/1942. Lösungsmittel für die Lackfabrikation entstehen gemäß Angabe in 870313/1943 aus niedrigmolekularen Alkoholen/Crotonaldehyd mit Säuren als Katalysatoren. Salze organischer Sulfamidcarbonsäuren sind nach 873445/1944 Hilfsmittel beim Emulgieren von Vinylchlorid. Aminderivate und Persulfate o. dgl. unterstützen gemeinsam mit K_4FeCy_6 (873747/1939) bzw. mit Metallverbindungen (876003/1944) die Polymerisierung von Butadien o. dgl. Kaliumpersulfat wird ferner als Beschleuniger für Ansätze aus Cyanalkylestern der Methacrylsäure mit Butadien-Styrol usw. (877955/1942 zu 845657) oder aus Allylsulfonen (878718/1940) oder aus Styrol (889228/1950) benannt. Feste Überträger aus mit H_3PO_4 imprägnierter Aktivkohle bilden den Inhalt der Patentschrift 878717/1944. Die Wirkung von Benzoylperoxid wird nach 883350/1949 durch Tertiärbutylperbenzoat bei Styrolverarbeitung verstärkt, während bei Polyäthylenbildung auch Salze von polymeren Metaphosphorsäuren von Nutzen sind (884572/1943). Ammoniaklösung von 25% fördert die Kondensation von Phenolen mit Aldehyden und Carbazol (891021/1942), Bleicherde die Polymerisation von Vinylen mit Carbonylverbindungen (891744/1940), ein Redoxsystem aus H_2O_2 und Fe-Salzen (894450/1949) die von Vinylestern bzw. ein emulgierendes Reduktionsmittel in Gegenwart von molekularem Sauerstoff die von ungesättigten Körpern überhaupt (894621/1944). Bei gasförmigen Druck-Olefinen ist H_2SO_4 wirksam (896044/1938). Die Umsetzung von Organpolysiloxanen mit Alkoholen oder Phenolen wird durch alkalische Mittel beschleunigt (896414/1950). Trifluorchloräthylen kann in der Gasphase durch Chlor- oder chlorabspaltende Substanzen bei 300–400° polymerisiert werden (896721/1951), während bei Halogenkohlenwasserstoffen allgemein Al-Metall günstig wirkt (899865/1941).

Die Patentschrift 900019/1937 betrifft die kontinuierliche Emulsionspolymerisierung von Vinylchlorid-Acrylaten durch $K_2S_2O_8$ und 904590/1943 die durch Fe-Verbindungen mit/ohne Sauerstoffdonatoren. Für Butadien, Äthylen usw. sind Peroxidverbindungen des Tetrahydrofurans (904701/1939), von Benzoylderivaten mit Cyclohexan (904949/1951), solche mit Verdünnungsmittel aus Alkoholen oder Kohlenwasserstoffen von mindestens 3 C-Atomen bei 10–500 at (905202/1951) oder Dialkylperoxiddicarbonate (906376/1950) Aktivatoren. Die Acetophenon-Formaldehyd-Kondensation wird durch KOH beschleunigt (907348/1940), die Polymerisation von Vinylchlorid-Suspensionen durch Dichlorbenzoylperoxid o. dgl. (912022/1952) und die von wäßrigen Vinylchloridemulsionen durch alkoxysulfonsaures Natrium (912507/1952) beschleunigt. Begünstigende Zusätze sind ferner p-Tolylsulfonmethylphenylamine (913477/1950) oder Natriumhyposulfit, Formaldehydsulfoxylat, Dioxyaceton usw. bei gleichzeitigem Vorliegen von freiem Sauerstoff (913825/1944).

Die Polymerisation von Tetrahydrofuran wird nach 914437/1940 zu DRP 741478 bzw. 766208, 914438/1939 und 914436/1940 durch solche hydrolysierbaren Metall-(Nichtmetall)-Halogenide ($TiCl_4$, $ZrCl_4$, BCl_3 usw.) gefördert, die tertiäre Oxoniumsalze aus ihren Ätheraten nicht bilden können. Kombinationen von Peroxiden sind Hilfsmittel bei der Polymerisation von Polyestern (916121/1951) bzw. von Vinylidencyaniden (916590/1950). Natriumpolysulfide und Dithiocarbaminsäuren unterstützen nach 918293/1952 die Olefinpolymerisation und kleine Mengen von Fe-Verbindungen, die in organischen Mitteln direkt oder kolloid löslich sind, die von Estern/Isocyanaten (919071/1944). Sollen letztere mit Polyoxy- oder Polycarbon-Derivaten umgesetzt werden (919072/1944), dann empfiehlt sich Zusatz von tertiären, aliphatischen Aminen oder Phosphinen. Bei Benutzung von Persulfaten kann Calciumphosphat als Stabilisator (919432/1952) und die Natriumseife von Tetrahydroabietinsäure (923333/1952) als Emulgator dienen. Aus einem Medium, das neben Wasser Thermoplasten enthält, kann ersteres gemäß 923038/1952 durch systematisches Erhitzen neben dem harzartigen, reversibel gefällten Kolloid abgeschieden werden.

Während in der Patentschrift 923507/1948 die Begünstigung der Acrylnitril-Polymerisation durch Azokörper und in 925291/1953 zu 878560 gewisse Dimerisationserscheinungen bei Olefinen im Vordergrund stehen, ist für 925499/1952, 925912/1940 sowie 926809/1943 (zu 891025) die Kombination von Peroxiden bzw. Persulfaten mit Co-Salzen, Dioxanen oder komplexbildenden Fe-Verbindungen kennzeichnend. In 930479/1952 wird die Isoolefinverarbeitung mit $ZrCl_4$ unter Schutz gestellt. Sollen Dienkohlenwasserstoffe in Gegenwart sauerstoffabgebender Verbindungen polymerisiert werden, so aktivieren solche Reduktionsmittel, die keine Polymerisationsgifte sind, bei gleichzeitigem Vorliegen von molekularem Sauerstoff. Nach Zusatz von 2,5 Ge-

wichtsteilen Benzylolperoxid und 5 Gewichtsteilen Natriumhyposulfit wird zunächst die richtige Sauerstofftension eingestellt, die bei 29,1% Polymerisat z. B. 40 oder bei 53,2% rund 120 mm Hg Partialdruck beträgt. Nach 932457/1941 wird mit Naphthensäurederivaten, nach 932634/1950, 948088/1952 mit *Friedel-Crafts*-Salzen bei + 10° bis — 40° C, nach 932986/1953 allein mit organischen Peroxiden, nach 934726/1952 (939053/1952) mit Ammoniumsulfat und Natriummetabisulfit, nach 936297/1950 mit saurem Methylmaleat, nach 938629/1951 mit H_2O_2 und Sulfoylat bei getrennter Zugabe, nach 943725/1948 mit Kaliumpersulfat und Dodecylmercaptan, nach 946849/1953 mit sauren Aluminiumsulfat gearbeitet und nach 946922/1950 die Styrolsuspension mittels Calciumphosphat stabilisiert. In 950031/1943 wird vorgeschlagen, bei der gemeinsamen Verwendung von z. B. Benzoylperoxid und Ferroammoniumsulfat freien Sauerstoff möglichst weitgehend auszuschließen. Die Polymerisation von vollhalogenierten Äthylenen wird durch Bis-(perfluoracyl)-Peroxid (960038/1952) und die von Vinylen durch tertiäre Phosphine (961131, 1954) weitgehend erleichtert, aber auch Ester der phosphorigen Säure (961491/1953) oder Natriumpyrophosphat gemeinsam mit Dodecylmercaptan (968233/1943) sind von Fall zu Fall wohlgeeignet. Allylderivate von Methylolharnstoff bzw. Hexahydro-s-triazin werden in 962119/1952, Mischungen aus Aminen, Peroxiden, Sulfinsäuren mit kleinen Mengen Eisensalzen in 967059/1953 und 0,3–0,01% Maleinsäure (für Vinylacetat) in 970965/1952 erwähnt. Gemäß 970966/1953 wirken bei der Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisation Eisen(II)-Verbindungen als Promotoren neben Persulfat, Kaliumpalmitat-(stearat) und Sulfonaten.

Die Kondensation von Siloxanen soll gemäß Patentschrift 1004811/1954 unter Mitwirkung von 0,001 bis 0,5% Cäsiumhydroxid oder gemäß 1006619/1955 unter der von Kaliumsilanolat und die von hydrophoben Polyäthern aus Glykolen mit Thioätherglykolen unter der von 0,2–0,3% p-Toluolsulfosäure erfolgen. 1007063/1956 bezieht sich auf die Polymerisierung von Dialkyldithiohalogensilan mit Alkanoldampf bei 715°–400° C, die durch SiO_2 und $ZnCl_2$ oder in anderen Fällen durch Grignardverbindungen (1040250/1953 und 1053787/1957) aktiviert wird. Bei der Kautschuksynthese, deren Beschleunigung durch ausgewählte Alkyl- oder Aryl-Dithiocarbamate u. a. den Gegenstand einer interessanten Studie von *W. F. Fischer, R. F. Neu* und *R. L. Zapp* (9) bildet, ist nach 1024242/1954 Zusatz von Alkalisalzen der Äthylendiamintetraessigsäure und Sulfoxylaten zum Redoxsystem aus Peroxiden mit Fe-Salzen bzw. nach 1026965/1954 Verwendung von 0,5–5% Alkalitrithiocarbamat günstig. Äthylen kann durch ein Gemisch aus 5,5 Teilen $AlCl_3$, 1 Teil VCl_4 und 0,2 Teilen Al-Pulver in 300 Teilen n-Heptan polymerisiert werden (1028337/1955). Für die Förderung der Polymerisation von Isocyanat-Alkylvinyläthern sind Azokörper (1028342/1954), als Zusatz zu organischen Peroxiden allgemein 0,001% Hydrazinsalze (1028782/1957) und für die Stabilisierung bei der Acrylnitrilblockpolymerisation 0,1–1% Oxal-, Glyoxyl- oder Ameisensäure (1029562/1955) geeignet. Neben Peroxiden sind für Vinylpolymerisation in 920514/1950 Umsetzungsprodukte von Vinylacetat mit wäßriger Natriumperboratlösung, in 1029564/1956 Azodiisobuttersäurenitrile und in 1004801/1916, 1029566/1957 aus Vinylestern mit Maleinsäure und Hg-Verbindungen bzw. u. U. Olefinen erhaltene Beschleuniger aufgeführt. In den Bereich der *Friedel-Crafts*-Reaktionen fallen die Ansprüche 1030023/1955 über Ti-Halogenide für Äthylenverarbeitung, 1030027/1955 über Aluminiumhalogenid für ungesättigte Erdölkohlenwasserstoffe und Fulven bei — 30 bis + 85° C, 1030029/1953 über $AlBr_3$ in 100 ml n-Butan für Olefingemische bzw. 1037136/1954 und 1050064/1955 für Trimethylenoxide o. dgl. Der Polymerisationsbeschleunigung von α,β-Äthylendicarbonsäuren und konjugierten Divinylen dienen Benzoylperoxide (1030028/1955), derjenigen von Methacrylaten Organo-Al-Verbindungen mit Cr-Salz-Zusätzen (1030562/1957), derjenigen von Trifluorchloräthylen halogenierte Acylperoxide (1030563/1952), derjenigen von Butadien-Styrol-Latex bei tiefen Temperaturen Persulfate mit anionischen Emulgatoren und Stabilisatoren (1030564/1953) sowie endlich derjenigen von Vinylacetat/alkohol Organometallverbindungen (1031515/1957).

Organische Al-haltige Stoffe (vgl. auch 1018624/1954) werden z. B. aus 1 Mol organischen Al-Verbindungen mit 1 Mol einbasischen, organischen, salzbildenden Substanzen, z. B. also aus Al-isopropylat mit Benzoesäure in Xylol, aufgebaut (1032543/1953). Furfurylalkohol kondensiert unter dem Einfluß von H_2SO_4 bei $p_H = 2–2,5$ und 40–60° C leicht zu Furanharzen (1032544/1957). Für Suspensionsmischpolymerisation bestimmte Redoxsysteme werden nach 1033417/1956 durch oberflächenaktive Mittel aus Alkalialkyl(aryl)-sulfat(sulfonat) und 0,2–1 Teil Polyvinylalkohol weiter angeregt. Nach 1034631/1957 (1060144/1957) werden Diorganosiloxane mittels Mineralsäuren oder ihren Anhydriden leicht in Polysiloxane umgewandelt. Viele Verfahren zur synthetischen Herstellung trocknender Öle benutzen Alkalimetalle als Hilfsstoffe (944222/1952, 958870/1954, 1037134/1955) und bei manchen Epoxydierungsmethoden (z. B. 1038283, 1040794, beide 1955) spielen aliphatische Persäuren, insbesondere Peressigsäure, eine wichtige Rolle (10). Die Äthylenpolymerisation wird nach den Patentschriften 1040245/1953, 1040792/1953 sowie nach Mitteilungen in einer Arbeit von *M. Feller* und *E. Field* (11) besonders durch gewisse Metalloxide (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Ni, Co) beschleunigt, wobei nach den angezogenen Unterlagen MoO_3 (8 Gew.%) auf Al_2O_3 als Träger und Na als Promotor mit einem Ausbringen von 49,6 g auf 1 g Wirkstoff allen sonst untersuchten Oxiden weit überlegen ist (Reinäthylen in Benzol bei 220–300° C und 63,275 bis 70,3 at). Polymerisationshilfen für Chlorbutadiene sind gemäß 1040247/1957 Diazoketoester oder Diazodiketone, für Perfluorbutadiene und Vinyldihydroperfluoralkyläther dagegen (1040248/1954) Natriumpersulfat mit Ammoniumperfluorcaprylat. Persulfat-Verbindungen sind auch zur Herstellung von Pfropfpolymeren aus Butadien, Styrol und Acrylnitril geeignet. Bei der Verarbeitung von monovinylaromatischen Kohlenwasserstoffen wirken 0,005–0,75% ungesättigte Dimere von α-Methylstyrol günstig (1040793/1953). Aus Isoprenen entstehen dann in erster Linie Polymerisate mit cis-Struktur, wenn Li-Kohlenwasserstoffe bzw. Li-Metall unter Vermeidung von Sauerstoff in Petroläther, Propan, Butan o. dgl. Mitanwendung finden (1040795, 1040796 bzw. auch 1034364, sämtlich 1956). In 1040797/1957 wird die Kautschuksynthese mit Salzen der Monoester von Äthylendicarbonsäuren und aliphatischen Alkoholen geschildert. Natrium in Methanol begünstigt die Polymerisation (bzw. Pfropfpolymerisation) von Vinylalkohol (1042237/1955), Schwefelstickstoff mit/ohne Heptaschwefelimid die von Chlorbutadienen (1042241/1957) und Persulfat oder Peroxid in verschieden abgewandelten Ansätzen die von Styrol-Acrylnitrilen, Butadien-Styrolen, organischen Si-Derivaten usw. (1043625, 1044408, beide 1957, 1047437/1954, 1053187/1956). In 1049103/1957 (1045662/1957) wird die Verarbeitung von Olefinoxyden in Gegenwart säureaktivierter Bleicherden und in 1049588/1956 die Kautschuksynthese unter Einsatz von Chlorsulfonsäure

bzw. in 1053184/1955 die mit Hilfe von Halogensuccinimid/Dichlorbenzolsulfonamid usw. beschrieben. Allgemein werden als Beschleuniger noch Thiole (1045660/1954), Borazane (1053785/1957) und aromatische Aminosulfosäuren (1054717/1957) genannt. In Bezug auf die Polyäthylenbildung sind Kombinationen von aluminiumorganischen Verbindungen mit $TiCl_4$ (1055242, 1055243, beide 1956, 1060598/1955), Organo-Al-Verbindungen für sich (1058736/1957) oder Al-Pulver mit Al-Äthylat und $TiCl_4$ (1060597/1957) von Interesse. Für Polymerisationsvorgänge werden ferner freie Radikale bildende Azoverbindungen (1055244/1956), Gemische von Phosphorsäuren mit Phosphorsäureestern (1057079/1952) und (für Herstellung von Organopolysiloxanen) Platin auf Holzkohle (1057340/1956) beansprucht. Die Wirksamkeit von *Friedel-Crafts*-Katalysatoren bei der Isobutylenpolymerisation wird gemäß 1058742/1956 durch einwertige Alkohole oder Äther noch gesteigert. Auf Benzoylperoxide greifen die Anmelder der Patentschriften 1060141, 1060142, beide 1956, zurück. Die Polymerisation von ungesättigten Aldehyden wird durch Säuren des Schwefels mit 1 oder 2 S bzw. deren Salze (Natriumthiosulfat, oxymethansulfinsaures bzw. diisobutylnaphthalinsaures Na) erleichtert, wie in 1060599/1958 ausgeführt wird. Die Herstellung von Erdölharzen betrifft 1061516/1953 (*Friedel-Crafts*). 1061517/1956 schützt für Epoxidherstellung erneut Alkalipersulfat mit Na_2HPO_4, $NaHSO_3$, H_3PO_4 o. dgl. und 1061078/1954 für Äthylenpolymerisation (45 bis 90%ig, 105–490 at, 100–150° C) tertiäre Dibutylperoxide in Benzol.

Zusammenfassend seien auswahlsweise einige Patente über die *Zieglersche* Niederdruckpolymerisation von Äthylen mit Al-Trialkylen usw. zitiert, über die u. a. 878560, 889229, beide von 1950, 883067/1950, 916167/1952, 917006/1951, 918928, 921450, beide 1952, 1004810/1953, 1008733/ 1008916, 1012460, 1016022–3, 1031792, 1038043, sämtlich 1954, und 1052987/1955 vorliegen.

Viele Übergänge gerade auf den Gebieten der Emulsions- und Suspensions-Polymerisation kommen, wie abschließend bemerkt sei, kolloidchemisch in den Arbeiten von *E. Manegold* (12) besonders klar zum Ausdruck.

USA-Patente

Das Bild ähnelt naturgemäß in seiner Gesamtheit weitgehend dem der deutschen Patente, doch sind die AP weit zahlreicher, so daß hier nur ein kleiner Überblick gegeben werden kann, der lediglich die eigene Nachsuche in etwa erleichtern soll. Hinsichtlich der Peroxidinitiatoren fällt z. B. die Erwähnung der Peroxyddicarbonate (2517964/1946), die Erzeugung „in situ" (2566538/1948), die Benutzung von Dimethylbenzolhydroperoxid für Styrol-Butadien-Verarbeitung (2569480–1/1946), die gemeinsame Anwendung von Persulfatlösung mit Dodecylmercaptan bei Styrol-Isoprenen (2569688/1947) und die Art der Heteropolymerisation von 2,5-Dichlorstyrol und Maleinsäureanhydrid mittels organischer Peroxide bei 80–120 auf (2578259/1946). Die Wirkung von Peroxiden wird u. a. durch Butyraldehydanilin (2578690/1949) geregelt, Perhalogenolefin mittels 0,01–0,15% Trichloracetylperoxid in Trichlorfluormethan bei — 20° bis + 20° polymerisiert (2579437, 2600804, beide von 1948) und die Emulsions-Umsetzung von Olefinmonomeren durch Natriumsalze aliphatischer oder aromatischer Sulfonsäuren, Persulfat oder organische Peroxide (2612602787/1949) beschleunigt. Nach 2581147/1950 lassen sich vulkanisierbare Polymere aus tertiären Monoolefinen bei Tieftemperaturen von — 50° bis — 175° F unter Zusatz von (0,1–2% Al-Metall enthaltend) $AlCl_3$ in CH_3Cl erzielen und nach 2582411/1949 Mischpolymerisationen von Olefinen mittels wasserfreiem HF bei — 40° bis — 80° sehr begünstigen. Handelt es sich um die Modifizierung von Alkydharzen mit Tallöl, dann kommen gemäß 2590653/1949 bzw. 2590655/1950 Acetaldehyd, Cumolhydroperoxid, Aceton, Zn- oder Ca-Peroxid als Aktivatoren in Frage. Von 2594560/1950 wird für die Polymerisierung von ungesättigten Äthylenverbindungen in wäßriger Dispersion bei 25–40° ein Initiatorsystem aus Azidionen und Perjodaten, Hypochloriten oder Permanganaten empfohlen. Wertvolle Polymerisationshilfen sind je nach den Arbeitsbedingungen Fluoralkylphosphorsäurederivate (2597702/1950), mit Co-Oxyden imprägnierte Holzkohle (2599249/1950), anorganische Salze organischer Azokörper (2599300/1950) oder Hydrazone bzw. Peroxyde mit 2wertigen Cu-Salzen (2601293/1950).

Bemerkenswert aktiv sind Dihydrocarbonperoxide (2603629/1949), $AlCl_3$ oder auch $AlBr_3$, $TiCl_4$ bzw. $ZrCl_4$ in CH_3Cl bzw. C_2H_5Cl bei Isobutylenen (2604465/1950), Salze der chlorigen bzw. schwefligen Säure bei Vinylchloridemulsionen (2604468/1950) und allgemein tertiäre Aminoazonitrile (2605260/1949). Äthylen soll bei — 80° bis + 9° (10–55 at) unter Mitwirkung eines Gemisches aus Natriumalkenyl, aliphatischem Olefin und Natriumalkoxid polymerisiert werden (2606179/1950); in der Gasphase sind dabei Kontaktmassen aus Kieselsäuregel mit 0,1–5% Nickeloxid neben 1–10% Al_2O_3 oder mit H_3PO_4 (s. u.) besonders wirksam (2606940/1945, 2619512/1949). Beim Aufbau von Anstrichmitteln aus Mischpolymerisaten von Vinylen, Styrolen o. dgl. leisten Benzoyl- bzw. überhaupt organische Peroxide gute Dienste (2599817/1948, 2600623/1949, 2604457/1951, 2606161/1948, 2607754/1951). Phenyl(dimethyl)hydroxypermethan ist wirksamer Polymerisationsbeschleuniger für Butadien-Emulsionen (2609362/1948), Dimethylbenzylhydroperoxid (0,001 bis 5%) mit Ferriacetylacetonat (26100965/1948) für Vinylhomologe und 0,16% Methallylmaleat bzw. 0,08% Diallylester der Benzolphosphorsäure mit Peroxiden für Vinylacetat-Emulsionen. Das Gebiet der *Friedel-Crafts*-Reaktionen berühren 2611764/1949 (Ätherate von $AlCl_3$, $ZnCl_2$, BF_3 usw. für Isobutylen-Styrol), 2615881, 2612493, beide von 1951, und 2616863/1950 (BF_3 o. dgl. zur Herstellung trocknender Öle aus styrolisiertem Leinöl, s. a. unten). Die Aktivierung von organischen Peroxiden der verschiedensten Art bei der Synthese von Butadienkautschuk durch $FeSO_4$-Lösung/Natriumpyrophosphat oder Alkylmercaptane/Eisenpyrophosphat betreffen die Patente 2614100–1/1948 bzw. 2588975/1950, 2595892/1948, 2604466/1947, 2604467/1949, 2606174, 2620328, beide 1947, und 2640821/1946. Als besonders wirksam werden Succinsäure-, Malonsäure- oder Phthaloylperoxid (2620330/1949) bzw. Pinakolonperoxid (2622077/1950) bezeichnet.

Trocknende Öle lassen sich gemäß 2623890/1948 aus cyclischen Olefinen durch Vorpolymerisation über Kieselgur-H_3PO_4-Kontakten und folgende Umsetzung mit Diolefinen/ungesättigten Glyceriden nach *Friedel-Crafts* (BF_3 bei 0–160°) erzielen (s. o.). In Vinylchloridemulsionen mit $K_2S_2O_8$ als Beschleuniger begünstigt das Natriumsulfonat des Dioctylbernsteinsäureesters den gleichmäßigen Reaktionsablauf (2624724/1948). Zur Polymerisierung organischer Si-Verbindungen ist Benzoylperoxid (2625520/1948) geeignet, während bei Vinylchloridverarbeitung neben Kaliumpersulfat Ag-Salze Verwendung finden sollen (2625529/1949, EP 693692/1950) oder bei Vinylidenen neben Organoperoxiden Redoxsysteme aus Hydrazin und Carbamaten eines Polyamins empfohlen werden (2629708–9/1950). In Verbindung mit Polymerisationsbeschleuni-

gern ist mit 0,5–20 Millimol Wasser bei $p_H > 7$ und 40–100° vorbehandeltes Kaliumabietat ein gut geeigneter Emulgator. Sauerstoff allein vermag gemäß 2630430/1948 die Polymerisation von auf 100–200° erhitzter Gemische aus Allylalkohol mit 10–40% Styrol zu beschleunigen. Redoxsysteme bestehen nach 2631997/1950 aus Aminbisulfitverbindungen von Tetraäthylenpentamin neben Diisopropylbenzolmonohydroperoxid. Trifluorchloräthylen und Fluorchloräthylen lassen sich unter dem Einfluß von 1% Bleitetraäthyl, tertiärem Butylperoxid und UV-Licht leicht mischpolymerisieren. Harzartige Polyacetate entstehen durch die kondensierende Wirkung von BF_3 (2633460/1951), dessen Überschuß nach beendeter Reaktion durch Soda zerstört werden kann. Molybdite von Ni, Co, Cu oder Zn können die polymerisierende Mitwirkung, die Peroxide auf Olefinderivate ausüben, noch erhöhen (2634260/1949). Als Weichmacher für Kautschuk geeignete flüssige Butadienpolymere entstehen mit Hilfe von Alkalimetallen oder -hydriden (2638460–1/1951). Es betreffen ferner 2639279/1949 die Lösungspolymerisation ungesättigter Olefine unter Beschleunigung durch Peroxide und hochprozentige wäßrige Lösungen von Alkalisalzen aromatischer Benzolsulfonsäuren, 2640045/1950 die Verwendung von Alkalien bei der Phenol-Furfurol-Polymerisation, 2640049/1948 die Vereinigung von Acrylnitrilen mit Vinylpyridin unter Benutzung von Azodiisobutyronitril als Initiator, 2640815/1948 die Oxalsäureaktivierung erhitzter (65 bis 80°) Gemische aus 2,3-Dihydropyranaldehyd und Glycerin sowie 2641576/1948 die Benutzung von Ketaldonylen. Nach Patentschrift 2643236/1950 soll Pentaerythrit und Glyoxal in Gegenwart von konz. H_2SO_4 erhitzt werden, und auch die Bildung von Polyvinylacetalharzen wird durch H_2SO_4 (50%ig) angeregt (2644807/1951). Zur Erzielung von für die Emulsionspolymerisation von Butadien-Styrolen geeigneten Redoxsystemen werden nach 2647109/1950 Glucose, Fructose oder Saccharose mit $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und H_2O_2 auf 43–44° erhitzt. Gemische aus tertiärem Dibutylperoxid bzw. Butylperacetat beschleunigen die Styrolpolymerisation wirksam (2647111/1950), solche aus substituierten Hydrochinolinen und Benzoylperoxid werden in 2647878/1950 empfohlen und in 2648657–8/1947 bzw. 2614098/1949 verschiedene Benzylhydroperoxide bzw. in 2650913/1950 Butylperoxidbutane (0,01–0,1%) genannt. Nach 2647885/1951 ist Antimontrioxid (0,01–0,1%) für Herstellung von Polyäthylenterephthalaten besonders geeignet und nach 2650201/1950 Phosphorsäure auf Diatomeenerde, Kieselgur oder Bentonit bei Olefinpolymerisation dem Aktivkieselsäureträger (vgl. 2658933/1951), der oben bereits erwähnt ist, eher überlegen.

Redoxsysteme aus Peroxiden, $FeSO_4$, $K_4P_2O_7$ oder $Fe_2P_2O_7$ bzw. Chelaten entsprechender Art können, wie die Patentschrift 2655495/1951 angibt, durch Zusatz löslicher Arsenite (0,024–0,15 Gewichtsteile As_2O_3 auf 100 Teile monomerer Substanz) noch aktiviert werden. In 2657246/1950 wird ein Verfahren zur selektiven Polymerisation von Olefin-Isobutylen-Gemischen nach *Friedel-Crafts* (z. B. 0,05–0,83% $AlCl_3$) bei 0° unter Rückfluß beschrieben. 2658059/1950 betrifft die Bildung niedrigsiedender Äthylenpolymerer und zäher wachsartiger Harze in der Gasphase unter Druck bei 0–250° über Ni, Co o. dgl. auf Aktivkohle. Von Peroxyden werden weiter erwähnt: Adipinsäureperoxid mit Hexamethylendiamin (2659716/1952), Acetylperoxid (2662878/1951) und Lauwoylperoxid (2683127/1952). Die polymerisierende Wirkung des Lichts (3200–7000 Å) auf Vinyl- bzw. Vinyliden-Körper wird durch Zusatz von Cupri-, Ferri- oder Ferrosalzen unterstützt (2661331/1950) und die Emulsionsumsetzung von Butadien durch K-Seifen von Naphthensäuren besonders gefördert.

Äthylen wird gemäß Angaben in 2666756/1950 in Abwesenheit von Sauerstoff, aber in Gegenwart von CO/H_2 bei 100–400° und 50–6000 at Druck über Kontaktmassen polymerisiert, die Co oder Ni sowie Ce/Th als Aktivatoren auf Al_2O_3, SiO_2 oder Diatomeenerde enthalten. Die entstehenden farblosen Polyäthylene haben Molekulargewichte von 15000–30000. Das Patent 2668163/1949 bezieht sich auf solche Hydroperoxide für Emulsionspolymerisation von Diolefinen bei Temperaturen unter 10°, die aus Sauerstoff und 5-(4′-Isopropylphenyl)-2-penten gewonnen worden sind. Je nach den umzusetzenden Rohstoffen wird gemäß 2675372/1952 mit Trialkylphosphin(-arsin-stibin), gemäß 2676953/1952 mit (z. B.) Azobenzylmalonitril, gemäß 2682565/1951 mit H_3PO_4 o. dgl. in Gegenstromtürmen oder nach 2694686/1950 und 2697733/1951 auf SiO_2 als Beschleuniger gearbeitet. Im Falle der Benutzung von Acrylnitril und Vinylchlorid wirkt Vanadylsulfat als Reduktionspolymerisator (2683140/1950). Die Polymerisation von Vinylchloridemulsionen wird bei $p_H = 7–7{,}1$ durch 0,05–3% Alkalisalze langkettiger (10–12 C) gesättigter Fettsäuren, 0,01–0,1% oxydierbarer Sulfoxiverbindungen und 0,001–0,01% Alkalipersulfat (2869242/1951) bzw. die Olefinpolymerisation durch Überträger mit aktivem Mo (2692257/1951) wesentlich gefördert.

Britische Patente

Wenngleich die EP im wesentlichen den vorgenannten Schutzrechten inhaltsähnlich bzw. -gleich sind, so bieten sich doch einige Besonderheiten, auf die hinzuweisen bleibt. So wird bei der Emulsionspolymerisation allgemein Kaliumpersulfat (0,2) neben Natriumcetylsulfat (2,5%) bzw. 0,4 Na_2SO_3 (634789/1947), für Vinylchloridumsetzung CH_2J_2 in Mengen unter 5% (647060/1940) und für Butadien-Acrylnitril ein Redoxsystem aus H_2O_2, $FeSO_4$, Natriumhyphosphit bzw. aus H_2O_2 mir Ferroferrilactophosphat (649103/1947) genannt. Nach 649257/1947 wird im letzteren Fall ein wasserlösliches Schwermetallsalz einer organischen, aliphatischen Polyoxiverbindung mitbenutzt, die Gesamtkonzentration an (z. B.) 0,05 Eisenammoniumsulfat neben 0,5 Fructose oder an 0,05 $CoCl_2 \cdot 2\,H_2O$ neben 0,5 Quebrachit bleibt unter 2%. Azoverbindungen, Peroxide, Percarbonate o. dgl. betreffen die Patentschriften 649258/1947, 677641/1949 (Diäthylperoxiddicarbonat nach Entfernung freien Sauerstoffs mittels Na), 677774/1948 (Cumolhydroperoxid für Synthese trocknender Öle), 689711–3/1950 (tertiäres Butylperbenzoat neben thixotropen Füllmitteln, 694164/1949 (Bis-trichloracetylperoxid für Trifluorchloräthylen-Polymerisation), 698359/1951 (für Vinylchlorid auch Benzylhyponitrit), 703005/1951 (35%iges H_2O_2), 711512/1951 (mit H_2O_2 vorbehandelte Ameisensäure oder ihre Alkylester), 712220/1952 (organische Peroxide in inerter Lösung), 712442/1952 (α,α'-Azodiisobutyronitril) und 722219/1952 (Benzoylperoxid).

In 664179/1949 werden Angaben über die Aufarbeitung solcher $AlBr_3$-HBr-Gemische gemacht, die als Kontakt gedient haben. Sie werden mit Alkoholen und mit Wasser verdünnt, wodurch der Komplex Alkohol-$AlBr_3$ gelöst wird. Nach 674545/1950 läßt sich ein Propylen-Olefin-Gemisch bei etwa — 25° in Gegenwart von $AlCl_3$ in C_2H_5Cl mit 100% Ausbeute umsetzen. Auch die Polymerisation von Isobutylen wird durch BF_3, $AlCl_3$ usw. beschleunigt (677675/1950). Redoxsysteme bestehen nach 681017/1949 aus Hydroperoxidmethan, Hydrazin, Eisensalzgemischen o. dgl., nach 681032/1950 aus Cumolhydroperoxid, Ferropyrophosphatkomplexen

und Butylmercaptan, nach 682911/1951 aus 1,2 $K_2S_2O_8$ neben 0,6 Na_2SO_3, nach 685019/1951 aus Mercaptanen, Trimethylenpolyaminen und Alkylbenzolperoxiden sowie nach 691965/1949 aus wäßrigen Lösungen von $Na_4P_2O_7$, Ferripyrophosphat und z. B. Glucose. Bei der Emulsionspolymerisation von aliphatischen Monoolefinen ist gemäß 686446/1949 ein Gemisch aus SO_2, dem Natriumsalz von Dibutylnaphthalinsulfonsäure und Lithiumnitrat ähnlich wirksam. EP 692151/1950 arbeitet mit $AlCl_3$ in überschüssigem Äther, 701983/1951 bei gasförmigem Trifluorstyrol mit BF_3 (350–700°) und 708565/1951 bei Acylarylolefinen ganz allgemein mit *Friedel-Crafts*- oder sauren Überträgern. Gemäß Patentschrift 706138/1951 genügen für Vinylpolymerisation 0,54 Mol.% eines Ansatzes aus 1,5 Teilen Kaliumchlorat und 9,3 Teilen Natriumsulfit.

Französische Patente

Auch hinsichtlich der FP ist, um Wiederholungen zu vermeiden, außer von beispielsweise herausgegriffenen Schutzrechten, nur von einigen Besonderheiten zu berichten. Für die Vinyl-Emulsionspolymerisation ist vornehmlich Ammoniumpersulfat (1013949/1942), aber auch Diäthylmaleat mit Vinyloctadecyläther oder Natriumacrylatlösung neben H_2O_2 (1013977/1944) bzw. wasserlösliches Persulfat mit alkalischen Puffern wie $NaHCO_3$ (1018504/1950) geeignet. Die Polyacetaldehydbildung wird durch Peroxide und Sauerstoff ohne/mit UV-Bestrahlung beschleunigt (1020456/1950). Als Beschleuniger für die Kautschuksynthese aus Styrol und Butadien empfiehlt die Patentschrift 1020688/1950 (DBP 855292) feinverteiltes Na. Der Mischpolymerisation von Styrol mit Tungöl dienen gemäß 1021007/1950 0,05% Co- und 0,5% Pb-Naphthenat. Bei Olefinen sind nach 1023840/1950 BF_3 oder $AlCl_3$ oder $SnCl_4$ in Lösungsmitteln brauchbar. Aktivierend bzw. stabilisierend wirkende Zusätze für Benzoylperoxid, Persulfate o. dgl. sind Azodiisobuttersäurenitril (1026615/1950, 1038059/1951), Essigsäure (1036079/1951), 0,001–0,05% Bentonit (1046493/1951, AP 2665270/1951, EP 707647/1950) sowie 0,3% Mercaptengemische auf Grundlage $C_{12}:C_{14}:C_{16} = 3:1:1$ (1066358/1952), während sich die Angaben in 1041378, 1054042, beide 1951, 1063851/1952 bzw. 1065241/1952 auf tertiäres Butylperoxid, Benzoylperoxid, tertiäres Butylperbenzoat bzw. (1%) Cyclohexanonperoxid beziehen. Polymerisationslatex sowie die Tieftemperatur-Emulsionspolymerisation von Butadien mit Styrol betreffen die Patentschriften 1062215, 1064772, beide von 1952, und 1071906/1954, die eine Kombination von Peroxiden mit Salzen von Fe, Co, Cu oder Mn und mit Dipyridyl o. dgl. verwenden wollen.

Leinöl und Styrol werden nach 1033898/1951 im SO_2-Strom über Aktivkohle, Al_2O_3, Kieselgur, Raney-Ni oder -Co auf Trägern polymerisiert. Nach 1051871/1952 werden z. B. Propen-Propan-Gemische bei 204° C und 10,2 at über einen Kieselgurkontakt geleitet, der auf je 100 g wenigstens 150 g P_2O_5 als $H_4P_2O_7$ enthält. In Ansätzen für die Butylkautschuksynthese mit Polyisocyanaten bewirken 0,05–0,5% aromatische Dinitroso- oder Dioxim-Verbindungen das Entstehen dichter Kunststoffe bei verringertem „kalten Fluß" (1052655/1952). Für die Polymerisation bei Herstellung von synthetischem Kautschuk ist Trioximethylen (1053406/1952) wirksamer Beschleuniger, für die von Fluoräthylen (1058877/1952) dagegen ein wasserlösliches, anorganisches Peroxid Anreger, ein ebensolches Reduktionsmittel ($NaHSO_3$) Aktivator bzw. endlich ein Salz von Fe, Mn, Cr, Co, Ag, Cu, Ni und/oder Mo Beschleuniger. Bei der Styrolpolymerisation empfiehlt die Patentschrift 1061959/1952 Zusatz von 0,5–5% Fettsäureester mit wenigstens 12 C und keiner konjugierten olefinischen Bindung. Um kalthärtende Mischpolymerisate aus Vinylen zu erzielen, ist es vorteilhaft, Peroxid mit 0,01–25% Polyesteraminen zuzusetzen (1064481/1952).

Verschiedene Patente

Nach Schweiz. P. 287222/1950 wird Acrylnitril mittels Persulfat und löslichen Sulfoxiverbindungen beschleunigt polymerisiert, während gemäß Schweiz. P. 294028/1951 für Vinylchloridverarbeitung unter Stickstoffschutz Alkylphthalate und H_2O_2-Lösung besonders geeignet sind. Chloride 3-wertiger Metalle begünstigen die Entstehung von Methylphenylsiloxanen aus einfachen Si-Derivaten (Schweiz. P. 292791/1951). Handelt es sich um die Emulsionspolymerisation von Acrylsäureestern o. dgl., dann wirken nach Schweiz. P. 295076/1951 Schwefel, Diäthylsulfid o. dgl. stabilisierend. Die Aminoplast-Nitrocellulose-Alkydharz-Kondensation wird durch HCl, H_3PO_4, Oxalsäure, $ZnCl_2$ o. dgl., die später mittels Triäthanolamin neutralisiert werden, stark beschleunigt, wie in Schweiz. P. 297414/1951 angegeben ist.

Oe. P. 176976/1951 (174206) bezieht sich auf die Polymerisation von Vinylidenchlorid mittels Ammoniumpersulfatlösung, Natriummersolat, Na_2SO_3, $NaHCO_3$ und Wasser. In sauerstofffreiem Druckumsatz von Vinylemulsionen wird gemäß Oe. P. 180144/1953 Persulfat mit Sorbose o. dgl. als Beschleuniger benutzt.

Das Finn. P. 26241/1949 arbeitet bei Styrol o. dgl. mit ungesättigten Fettsäuren sowie 0,5–5% S und das Finn. P. 27174/1952 bei Vinylidencyanid mit Peroxiden als Initiatoren.

Tallöl wird gemäß Can. P. 479950/1944 mittels H_2O_2 und Essigsäure in Gegenwart von $AlCl_3$ oder p-Toluolsulfonsäure beschleunigt polymerisiert. Bei Vinylen kann sowohl nach *Friedel-Crafts* (Can. P. 486097/1946), als auch mit Dialkylazodiisobutyrat als Zusatz (Can. P. 2494225/1948) gearbeitet werden. Die Druckpolymerisierung von Olefingasen wird durch Co-Al_2O_3-SiO_2-Kontakte erleichtert (Can. P. 487391/1946).

Schrifttum

1) *Waeser, B.*, Kolloid-Z. **155**, 135–143 (1957); **162**, 141–149 (1959); **163**, 142–149 (1959).

2) *Houwink, R.*, Chemie und Technologie der Kunststoffe, Bd. I, S. 11–14 (Leipzig 1954); s. a. *Manegold, E.*, Allgemeine und Angewandte Kolloidkunde, 2. Bd, 495ff., 10004, 1189, 1251, 1306: vgl. Fußnote 12 (Heidelberg 1956–1958.

3) Vgl. u. a. *F. A. Bovey, I. M. Kolthoff, A. I. Medalia, E. J. Meehan*, Emulsion Polymerization, S. 8ff. (New York 1955); *C. E. Schildknecht*, Polymer Processes (New York 1956); *F. W. Billmeyer*, jun., Textbook of Polymer Chemistry (New York 1957).

4) Vgl. *J. Smidt* u. Mitarb., Angew. Chem. **71**, 176–182 (1959).

5) *Karrer, P.*, Lehrbuch der Organischen Chemie, 13. Aufl., S. 790–812 (Stuttgart 1959).

6) Z. B. *H. Gibello*, Le Styrène et ses Polymères (Paris 1956) oder *H. L. Fisher*, Chemistry of National and Synthetic Rubbers (New York–London 1957) oder *H. Hagen*, Polyäthylen und andere Polyolefine (Hamburg 1958).

7) Marburger Diskussionstagungen Bd. 3 (Sonderausgabe der Kolloid-Z. **165**) (Darmstadt 1959).

8) *Waeser, B.*, Kunststoffe/Plastics **6**, 314–317 (1959).

9) *Fischer, W. F., R. F. Neu* und *R. L. Zapp*, Ind.

Engng. Chem. **51**, 205–208 (1959). Die hier besonders wichtige Analyse von synthetischen Kautschuken o. dgl. und ihrer Komponenten behandelt *W. C. Wake* in seiner „Analysis of Rubber and rubber-like polymeres" (London 1958).

10) *Paquin, A. M.*, Epoxydverbindungen und Epoxydharze, besonders S. 101ff. (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1958).

11) *Feller, M.* und *E. Field*, Ind. Engng. Chem. **51**, 155–156 (1959).

12) Vgl. Fußnote 2 und *E. Manegold*, Emulsionen (Heidelberg 1952).

Buchbesprechungen

The Viscosity of Protoplasm. (Die Protoplasmaviskosität). Von *L. V. Heilbrunn*-Philadelphia. (Protoplasmatologia, Band 2, C 1) IV, 109 Seiten mit 23 Abb. (Wien 1958, Springer-Verlag). Preis: kart. DM 36,—.

Das Werk ist auch reinen Kolloidchemikern zu empfehlen, welche Befunde an lebenden Zellen vergleichen möchten, auch wenn sie nicht Protoplasmaforschung betreiben. Die Ausdehnung des Viskositätsbegriffes auf dieses Grenzgebiet hat sich als recht fruchtbar erwiesen und ist noch lange nicht völlig erschöpft. Wegen des klaren Aufbaues und seiner flüssigen Darstellungsweise unter Beschränkung auf die wesentlichen und zugleich gesichert erscheinenden Befunde bietet die Schrift nicht nur eine ausgezeichnete Einführung in das Gebiet, sondern auch wegen des Stoffreichtums eine hervorragende Hilfe für alle, die selber auf dem Gebiete arbeiten und von den reichlich vermittelten Anregungen profitieren möchten. Das Literaturverzeichnis mit fast 300 Hinweisen, das auch die neueren Arbeiten bis 1957 erfaßt, führt durch die verschiedensten Zeitschriften. Nach begrifflichen Erörterungen werden Meßmöglichkeiten am Protoplasma untersucht und Absolutwerte für jenes der Pflanzenzelle, der Protozoen, des Muskels, der Nerven und mariner Eier mitgeteilt. Ein Kapitel über die Veränderlichkeit der Viskositätswerte führt zu den Abschnitten über ihre Beeinflussung durch physiologische Faktoren, Temperatur, Druck und elektrische Spannungen, Strahlungen sichtbaren Lichtes, des UV, der Röntgen- und β-Strahlen, durch Salze, Säuren und Basen, osmotischen Druck, Fettlösungsmittel, über das Cytochromoxydasesystem der Zelle, durch Cyanide und Azide, durch Koagulation und deren Umkehrung, mittels Krebsentstehung, durch verschiedene Drogen und Verwundung der Zelle. Ein abschließendes Kapitel untersucht die Bedeutung von Viskositätswerten für die Kenntnis des Plasmakolloids.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Chemistry and Biology of the Starch Granule (Chemie und Biologie des Stärkekorns). Von *N. P. Badenhuizen*-Johannesburg (Protoplasmatologia, Band 11, B 2 b δ) IV, 74 Seiten mit 44 Abb. (Wien 1959, Springer-Verlag). Preis: kart. DM 31,—.

Als Verf. vor über 20 Jahren seine seitdem ununterbrochen fortgesetzten Stärkeuntersuchungen begann, war auf Schritt und Tritt zu bemerken, auf wie unsicherem Boden unsere Kenntnisse damals ruhten, und auch die Kolloidik hat all die Jahre über sich eingehend mit Stärkeproblemen befaßt, wie viele Veröffentlichungen in der Kolloid-Z. beweisen. Hier wird nun zusammenfassend über die viele wissenschaftliche Arbeit berichtet, die seitdem die Stärkeforschung leistete, um erst in jüngster Zeit zu besserer Übereinstimmung der Ansichten der chemischen und physikalischen Struktur des Stärkekornes zu führen. Insbesondere wird die notwendige Verbindung chemischer und biologischer Aspekte vom heutigen Standpunkte hier hervorgehoben. Aber auch die immer noch verbliebene Lückenhaftigkeit unserer Einsichten wird deutlich herausgestellt, mit denen sich nicht zum wenigsten auch die Stärkeindustrien heute noch befassen. Den überaus verstreuten Stoff zu sammeln, zu sichten und dann das Erreichte zusammenfassend darzustellen, ist jedenfalls hervorragend gelungen. Der Einleitung folgt die mikroskopische, chemische und physikochemische Behandlung des Stärkekornes und die röntgenographische Unterscheidung der *A*-, *B*- und *C*-Stärken. Weitere Abschnitte handeln von dem auch kolloidchemisch wichtigen Quellungsverhalten, von der enzymatischen Verwitterung des Kornes und von der Synthese in vitro und in vivo mittels Phosphorylasen und verzweigten Enzymen. Dem abschließenden Kapitel über das Wachstum des Stärkekornes in den Plastiden folgt ein Rückblick, in welchem von hoher Warte nochmals die Grundprobleme, wie die Bildung linearer und verzweigter Molekeln, die Umwandlung von Saccharose in Stärke, die Anziehungskräfte zwischen Molekelketten und Zusammenhänge der Molkohäsion mit Rißbildungen am Korn, erörtert werden. Ein über 10 Seiten füllendes Verzeichnis führt zu der wesentlichen Literatur zum Gegenstande.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Getreidequalität, Trocknung und Lagerung. Herausgegeben von der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e. V., Detmold. 207 Seiten mit 71 Abb. und 50 Tab. (Detmold 1958, Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e. V.). Preis: kart. DM 18,—.

Die Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e. V., Detmold, hat die auf der 2. Getreidetagung vom 21.–23. Mai 1958 in Detmold gehaltenen Vorträge zu einem Kompendium zusammengefaßt, das ein instruktives Bild über den Stand der im Titel aufgeführten Phasen der Getreide-Technologie vermittelt. Nachdem in früheren Jahren der Getreideanbau bemüht war, den Ertrag ohne Rücksicht auf die Qualität des Getreides zu erhöhen, werden neuerdings große Anstrengungen seitens der Züchter und der Landwirte unternommen, außerdem die Getreidequalität zu verbessern, Bestrebungen, die von den Behörden stark gefördert und von den Getreide verarbeitenden Kreisen begrüßt werden. Der deutsche Weizenbau steht damit vor der Notwendigkeit einer bemerkenswerten Umstellung, ein Problem, das neben der Sortenwahl, der genetischen sowie der ökologischen Beeinflussung der Weizenqualität einen breiten Raum in den niedergelegten Vorträgen einnimmt.

Da der Weizenkleber als Hauptmerkmal der Weizenmehlqualität angesehen wird, befassen sich weitere Arbeiten mit dem Zusammenhang zwischen Backqualität, Klebermenge und Kleberqualität, sowie den teigphysikalischen Eigenschaften, zu deren Ermittlung eine Reihe standardisierter Untersuchungsmethoden und Geräte angewendet wird. Die Korrelation, die zwischen dem Backverhalten

des Weizens und den viskoelastischen Eigenschaften der Teige bestehen, sind gleichfalls Gegenstand eingehender Erörterung.

Seit mehreren Jahren ist der sog. Mähdrusch an die Stelle der seit Vorzeiten gebräuchlichen Ernteverfahren getreten, dessen Einführung eine Fülle von Fragen mit sich gebracht hat, sowohl was den Zeitpunkt der Kornreife betrifft als auch hinsichtlich der Folgen auf die Getreidequalität. Hohe Getreidefeuchtigkeit, insbesondere die höhere Feuchtigkeit des Mähdruschgetreides, rückt das Problem sachgemäßer Trocknung und Lagerung in den Vordergrund des Interesses, wenn nicht technologische und wirtschaftliche Schäden auftreten sollen. Die Referate, die sich mit dem Einfluß der Ernteverfahren auf die Qualität des Getreides befassen und sich außer auf die Beobachtung der Keimfähigkeit auch auf die der Mikroflora und der Fermentaktivität erstrecken, beziehen zum Teil auch den Roggen mit ein.

Daß gleiche oder ähnliche Probleme auch andere Länder beschäftigen, zeigen Vorträge der Experten aus England, Frankreich, Finnland, Holland, Italien, Jugoslawien, Österreich, Ungarn usw.

Die 26 von hervorragenden Fachleuten auf der Getreidetagung 1958 gehaltenen Vorträge richten sich naturgemäß an den Züchter und Landwirt sowie an die, die sich die Verbesserung der Qualität des täglichen Brotes zur Aufgabe gemacht haben. Sie können aber auch dem Chemiker, den die Zusammenhänge zwischen dem Naturstoff Getreide und dem Brotrohstoff interessieren, manche Anregung geben. *M. Rohrlich* (Berlin)

Immunopathologie. Vorträge und Diskussionen des I. Internationalen Symposions Basel/Seelisberg. Herausgegeben von *P. Grabar*-Paris und *P. Miescher*-Basel. XV, 520 Seiten mit 169 Abb. und 66 Tab. (Basel 1959. Benno Schwabe & Co.). Preis: geb. DM 65,—.

Um die Zusammenarbeit von Klinik und Grundlagenforschung der Immunologie zu fördern, ist von dem Unitarian Service Committee ein internationales Symposion organisiert worden. Es wurde 1958 in Seelisberg/Schweiz abgehalten. – Die Organisatoren hatten bei der Programmgestaltung mit voller Absicht nicht ein eng begrenztes Gebiet in extenso darbieten wollen, sondern in den über 40 Referaten Fragen aus der gesamten Immunopathologie zur Sprache bringen lassen. Nur die entzündlichen Reaktionen wurden etwas eingehender behandelt. Dies entspricht auch der Stellung, die den Entzündungen in der Immunopathologie zukommt.

Alle Vorträge sind in der Sprache, in der sie vorgetragen wurden, abgedruckt. Die Diskussionen sind in gedrängter Form wiedergegeben worden. – Da es in diesem Referat unmöglich ist, eine zusammenfassende Darstellung der behandelten, weit auseinanderliegenden Gebiete zu geben, seien stichwortartig die vorgetragenen Themen angeführt: Mechanismen und pathogene Auswirkungen der Immunoreaktion – Das Problem der Autoantikörper – Das Properdinsystem und seine Bedeutung – Agammaglobulinämie und Hypogammaglobulinämie – Altersunterschiede der immunopathologischen Befunde und elektronenmikroskopische Untersuchungen bei der experimentellen Nephritis – Autoantikörper bei der menschlichen Glomerulonephritis und bei der Thyreoiditis – Experimentelle immunologische Thyreoiditis – Leberzirrhose, hervorgerufen durch eine gegen Lebergewebe gerichtete Substanz – Untersuchungen über experimentelle Immuno-Orchitis zur Abklärung von Autosensibilisierungsvorgängen – Spermatozoen-Agglutinationsfaktoren in Seren von Ehemännern von sterilen Ehepaaren – Passive Übertragung von Unverträglichkeiten gegen Homotransplantaten durch Serum – Steuerungsreaktion bei der Entzündung – Die Schutzwirkung des Eisens bei der Infektion – Die Rolle von zellulären Komponenten und des Komplements bei allergischen Reaktionen – Wirkung von oral verabreichten Lipoiden und von Globulin auf anaphylaktische Erscheinungen – Über das *Artus*-Phänomen – Wirkung von Antikörpern auf Gewebskulturzellen – Beziehung zwischen allergischen Spätreaktionen und der Bildung von Serumantikörpern – Passive Übertragung der Tuberkulinempfindlichkeit – Pathogene Bedeutung von Antigen-Antikörperkomplexen – Mechanismen und Formen der experimentellen Serumkrankheit – Experimentelle Serumkrankheit durch Antigen-Antikörperkomplexe – Das *Shwartzman*-Phänomen – Rheumafaktor und Gm-Serumgruppen – Antiglobulinfaktoren bei chronischer Polyarthritis und in antibakteriellen Immunseren – γ-Globulinumsetzung bei rheumatoider Arthritis – Gewebs-Antikörper bei primär chronischer Arthritis – Klinische Bedeutung serologischer Vorgänge bei entzündlich-rheumatischer Erkrankung und beim Erythematodes – Serologie des viszeralen Erythomatodes und Anti-Desoxyribonukleinsäure-Antikörper – Mikrokinematographie sowie Chromatographie und elektrophoretische Studien des LE-Phänomens – Pathogenese des viszeralen Erythematodes – Primär chronische Polyarthritis und viszeraler Erythematodes – LE-Phänomen bei chronischer Arthritis, Lupus Erythematosus und Sklerodermie.

Die Lektüre dieses Symposions wird den Kliniker und den Immunologen in den heutigen Stand und die Probleme der Immunopathologie einführen. Es kann daher den Interessierten nur empfohlen werden. – Zwei Punkte, die dem Referenten angenehm auffielen, seien noch gesondert vermerkt: 1. Die qualitativ hochwertige Wiedergabe von vielen mikroskopischen Bildern und 2. Ein Schlagwortverzeichnis (in drei Sprachen!), das *alle* Vorträge umfaßt. *W. Stamm* (Basel)

Tontrocknung. Von *A. Niesper*-Zürich. VIII, 153 Seiten mit 51 Abb. und 7 Tab. (Wiesbaden 1958, Bauverlag GmbH). Preis: brosch. DM 15,—.

Die Trocknung feuchter Stoffe spielt in Industrie und Technik eine sehr große Rolle, und aus der Fülle schwer zugänglicher Einzelarbeiten sind in den letzten Jahren die beiden deutschsprachigen Bücher von O. *Krischer* und *W. Lykow* über die Trocknungsvorgänge allgemein entstanden. Das vorliegende Buch von *A. A. Niesper* stellt sich als drittes in dieser Reihe die Aufgabe, das spezielle Gebiet der Tontrocknung, einer der Grundlagen des keramischen Arbeitens, zu behandeln. In den 3 Hauptabschnitten 1. Das Trockenverhalten der Tone, 2. Der Kornaufbau der Tone, 3. Die Auswertung der Versuchsergebnisse bringt Verf. eine auf 317 Literaturstellen begründete theoretische Abhandlung über dieses immer noch so unübersichtliche Gebiet, setzt aber erhebliche mathematische Kenntnisse voraus. Für den Praktiker ist vor allem der Abschnitt „Der Wirkungsgrad eines Trockners" und die Beschreibung einer Versuchsanlage von Bedeutung. Die Fragen der technischen Schwierigkeiten bleiben jedoch offen; dies um so

mehr, als dem Verf. nur die grobkeramische Trocknung (Ziegel) vor Augen schwebt, während doch jeder Ton und jede Masse sich trockentechnisch anders verhält. „So ist es heute immer noch nicht möglich, auf Grund einiger einfacher, den Ton charakterisierender Gütewerte jenen Trockner zu berechnen, der mit Sicherheit auf wirtschaftliche Art einen Formling trocknet. Es fehlt ein brauchbares Bindeglied zwischen den bereits weitgehenden wissenschaftlichen Erkenntnissen und der noch immer auf jahrhundertealter Erfahrung beruhenden Praxis". – Das Buch ist sehr tiefgründig, die Schwierigkeiten der Behandlung sind ungeheuer groß, die Anzahl der Imponderabilien beträchtlich. Das Symbolverzeichnis gibt 154 Symbole an, die leider bei den verschiedenen Autoren nicht immer gleichmäßig verwendet werden. Da ein Sachregister fehlt, ist die Orientierung in diesem Buche nicht sehr einfach. Es kann denjenigen empfohlen werden, die ein tiefes wissenschaftliches Eindringen in diese Materie anstreben.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Modern Geometrical Optics (Moderne geometrische Optik). Von *M. Herzberger*-New York. XII, 504 Seiten mit 102 Abb. und 11 Tab. (New York 1958, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. $ 15.—.

Das Buch trägt seinen Titel zu Recht; es gibt eine modernere Darstellung der geometrischen Optik als andere verbreitete Werke. Das äußert sich in dem behandelten Stoff ebenso wie in der Form.

Der Stoff umfaßt außer den in keinem Werk über geometrische Optik entbehrlichen klassischen Gesetzmäßigkeiten der Strahlenoptik auch die Fehlertheorie dritter und fünfter Ordnung und die Interpolationstheorie, daneben in knapper Form Grundsätzliches zur geometrischen Optik inhomogener Medien.

Die Darstellung macht in zweckmäßiger Weise von Matrizen und Vektoren überall dort Gebrauch, wo dies Vorteile bietet. Die mathematische Gestalt des gesamten Werkes ist geradezu glänzend. Hierin liegt der wesentliche Wert des Buches. Historische Gesichtspunkte sind gegenüber dem Wunsch nach einer geschlossenen und einheitlichen Darstellung mit Recht zurückgetreten. Eine knappe aber ausreichende Ergänzung auch in dieser Hinsicht bringen die historischen Bemerkungen des Anhangs.

H. Wolter (Marburg)

Zählrohre und Szintillationszähler. Meßmethoden für die Strahlung der künstlichen und natürlichen radioaktiven Substanzen, Von *E. Fünfer*-München und *H. Neuert*-Hamburg. 2. Auflage. XII, 353 Seiten mit 338 Abb. und 35 Tab. (Karlsruhe 1959, Verlag G. Braun). Preis: geb. DM 42,—.

Zählrohre und Szintillationszähler sind die wichtigsten Meßinstrumente für den Nachweis von Kernstrahlungen aller Art. Die erste Auflage des Buches hat schon eine sehr gute Aufnahme gefunden, die zweite trägt dem Fortschritt in dem letzten halben Dezennium Rechnung. Insbesondere wurden die Ausführungen über Szintillationszähler erweitert und der *Zerenkov*-Zähler neu aufgenommen. Im einzelnen werden nach einem Überblick über die Entwicklung der Zählermethoden für Teilchen und Quanten die physikalischen Vorgänge in den verschiedenen Zählerarten behandelt, der Mechanismus des Proportionalzählers, des Auslösezählers, des *Zerenkov*-Zählers, des Szintillationszählers und des Kristallzählers. Das nächste Kapitel enthält die Gesichtspunkte für den Bau von Zählrohren aller Art, die physikalischen und technischen Hilfsmittel für das Arbeiten mit Zählrohren, allgemeine Richtlinien für den Bau von Zählern, für die Gasfüllung, gebräuchliche Zählrohrtypen, Zählrohre für medizinische und biologische Untersuchungen und die Messung der absoluten Stärke von β-Strahlern. Die Zähler für langsame und schnelle Neutronen, die spezielle Probleme aufwerfen und im Zeitalter der Atomenergie von besonderer Bedeutung sind, werden ausführlich behandelt. Es folgt ein Abschnitt über die für die Beurteilung der Meßergebnisse maßgebende Zählerstatistik. Die für die Zähler wichtigen Erscheinungen aus der Physik der Gasentladungen sind besonders zusammengefaßt. Den Abschluß bildet ein Kapitel über die bei dem Nachweis der Kernstrahlung mit Zählern verwandte Elektronik, Verstärker aller Art, Diskriminatoren, Impulshöhenanalysatoren, Untersetzer, Koinzidenzschaltungen, Multivibratoren und stabilisierte Netzgeräte.

Die Autoren sind bekannte Fachleute auf dem von ihnen behandelten Gebiet. Man kann das Buch als Standardwerk betrachten.

W. Hanle (Giessen)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Manegold, E.-Höxter/Westf.: **Grundriß der Kolloidkunde, 2. Auflage.** XII, 175 Seiten mit 67 Abbildungen (Dresden 1959, Theodor Steinkopff Verlag). Preis: Kart. DM 10,—.

Nightingale, A.: **Physics and Electronics in Physical Medicine.** X, 292 Seiten, mit 324 Abbildungen und 6 Tabellen (London 1959, G. Bell & Sons Ltd. Publishers). Preis: Geb. 30/-net.

Schulz, Georg-Kelkheim/Ts.: **Die Kunststoffe. Eine Einführung in ihre Chemie und Technologie.** 536 Seiten mit 120 Abbildungen (München 1959, Carl Hanser Verlag). Preis: Geb. DM 49,—.

Referate

2. Grundwissenschaften

b) Physikalische Chemie

Asakura, S. u. *F. Oosawa* (Dept. of Physics, Nagoya Univ., Nagoya, Japan). **Wechselwirkung zwischen suspendierten Teilchen in Lösungen von Makromolekülen.** (J. Polymer Sci. **33**, 183–192, 1958.)

Zwischen Teilchen, die in einer Lösung von Makromolekülen suspendiert sind, tritt eine Anziehungskraft auf, auch wenn weder eine direkte Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen noch eine energetische Wechselwirkung zwischen den Teilchen und den gelösten Makromolekülen besteht. Die Stärke dieser Kraft ist von der Größenordnung des osmotischen Druckes der Lösung der Makromoleküle und ihre Reichweite von der Größenordnung des Durchmessers der Makromolekel abhängig.

Diese Kraft ist eine Funktion der Konzentration, Gestalt und Ladung der Makromolekel, und es wird gezeigt, daß sie in Lösungen von ketten-

förmigen Makromolekeln oder von Makromolekeln von unsymmetrischer Gestalt größer wird als in Lösungen starrer, kugelförmiger Makromolekel bei derselben Nettokonzentration. Wenn Makromolekel Ladungen tragen, kann sich die Kraft sehr verstärken. Für jeden betrachteten Fall wird eine zahlenmäßige Abschätzung durchgeführt, und es stellt sich heraus, daß tatsächlich eine Kraft von dieser Art diesen bemerkenswerten Einfluß auf den Zustand der suspendierten Partikel haben kann.

Für die kritische Konzentration von Teilchen bei ihrer makroskopischen Aggregierung werden zahlenmäßige Beispiele gegeben. Außerdem wird eine kurze Beschreibung der Auswirkung der energetischen Wechselwirkung zwischen Teilchen und Makromolekeln gegeben.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Ames, D. P., R. R. Irani u. *C. F. Callis* (Res. Dept., Inorg. Chem. Div., Monsanto Chem. Comp., St. Louis, Mo., USA). **Die Übereinstimmung zwischen unabhängigen Methoden zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung an feingepulverten phosphathaltigen Substanzen.** (J. Physic. Chem. **63**, 531–534, 1959.)

Messungen der Partikelgrößenverteilung an verschiedenen gepulverten Substanzen, einmal mit Hilfe einer elektronenmikroskopischen Größenbestimmungs- und Auszähltechnik und zum anderen mittels einer automatischen Sedimentationswaage durchgeführt, ergaben übereinstimmend eine ganz normale Verteilung. Die Ergebnisse beider unabhängigen Methoden sind in Einklang mit vorhergesagten Werten aus Ableitungen, die vom logarithmisch normalen Verteilungsverhalten ausgehen. Die kritische Auswertung der Messungen zeigte, daß die häufigste Durchmessergröße der Partikeln zwischen 4 und 70 μ liegt. Die durchschnittlichen Abweichungen von den Normgrößen bei gemessenen und berechneten Werten liegen zwischen 6 und 5%. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Crawford, H. R. u. *M. van Winkle* (Univ. of Texas, Austin, Tex., USA). **Oberflächenspannung und Dichte ternärer Systeme an ihrem normalen Siedepunkt.** (Ind. Engg. Chem. **51**, 601–606, 1959.)

Ziel der Untersuchungen war die Bestimmung des Einflusses der Zusammensetzung auf die Oberflächenspannung ternärer Gemische an ihrem Siedepunkt. Aus experimentellen Daten wurden Beziehungen zwischen der Oberflächenspannung und der Zusammensetzung abgeleitet und durch Vergleich mit Literaturangaben überprüft. Die Beziehungen sind deswegen sehr wichtig, weil aus ihrer verallgemeinerten Form Voraussagen über die Oberflächenspannung von Vielkomponentensystemen an ihrem Siedepunkt gemacht werden können. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Emery, A. H., jr. (Purdue Univ., Lafayette, Ind., USA). **Zur Theorie der thermischen Diffusion in Flüssigkeitskolonnen.** (Ind. Engg. Chem. **51**, 651 bis 654, 1959.)

In den Gleichungen, die allgemein für die Thermodiffusion in Kolonnen zur Trennung von Flüssigkeiten verwendet werden, ist die Annahme enthalten, daß die physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeiten, einschließlich Viskosität und Diffusionsvermögen, unabhängig von der Temperatur seien. Diese Unterstellung ist im Falle der beiden genannten Eigenschaften besonders gewagt, deshalb wurde der Temperatureinfluß auf die Viskosität und das Diffusionsvermögen hier in die Gleichungen mit einbezogen. Die Ergebnisse zeigen, daß dieser Einfluß häufig unbedeutend ist, für verschiedene Systeme und Arbeitsbedingungen jedoch sehr wichtig sein kann.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Hyde, A. J., J. H. Ryan, F. T. Wall u. *T. F. Schatzki* (Noyes Chem. Lab., Univ. of Illinois, Urbana, Ill., USA). **Ein Volumenausschließungseffekt bei der Lichtstreuung.** (J. Polymer Sci. **33**, 129–140, 1958.)

Für die Intensität des von einer isolierten linearen Polymerkette mit Volumenausschließungseffekt gestreuten Lichtes wurde eine Gleichung abgeleitet. Die gewählten Bedingungen entsprechen denen, die man bei experimentellen Untersuchungen antrifft. Diese Gleichung erweist sich als sehr gute Näherung für die an einer Polystyrolfraktion von sehr hohem Molekulargewicht erhaltenen Lichtstreuungsergebnisse und liefert damit eine Erklärung für die scheinbar anomal große Polydispersität, die man bei Behandlung der Daten nach der üblichen Methode erhielt. Es wurden Knäuelgrößen berechnet und mit den nach anderen Methoden erhaltenen Werten verglichen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Temperley, H. N. V. (A. W. R. E., Aldermaston, Berks., Großbritannien). **Über die Selbstverdopplung von langkettigen Molekülen.** (Trans. Far. Soc. **55**, 515–517, 1959.)

Es wird behauptet, daß die bekannten Entropieeigenschaften einer flexiblen Polymerkette eine völlig natürliche Erklärung für die fortschreitende Abwicklung der Doppelhelix, wie sie von der *Watson-Crick*schen Theorie der Selbstverdopplung der Desoxyribonucleinsäure gefordert wird, liefern.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Wissbrun, K. F. u. *A. Patterson*, jr. (Sterling Chem. Lab., Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Eine Theorie für die Leitfähigkeit von Polyelektrolyten bei hohen Feldstärken.** (J. Polymer Sci. **33**, 249–258, 1958.)

Mit Hilfe einer Theorie, die auf der *Onsager*schen Theorie für die Beziehungen zwischen Dissoziation und Feldstärke beruht, wird gezeigt, daß es möglich ist, die Abhängigkeit des *Wien*-Effektes bei Polyelektrolyten von der Konzentration, dem Molekulargewicht und der Beweglichkeit der Gegenionen zu erklären. Es wurde ein Parameter q berechnet, der eine Funktion der Polyionengröße repräsentiert. Es konnte gezeigt werden, daß die Änderung von q bei zunehmender Neutralisation eines Polystyrolsulfonsäure-Materials einer konstanten Größe des Polyions entspricht, wie man es für ein maximale Ladung besitzendes Polyion erwarten würde, bei dem nur die Gegenionen ausgetauscht werden. Eine Probe geringerer Konzentration besaß, wie erwartet, größere Polyionen. Bei Polyacrylsäure entspricht die Änderung von q bei zunehmender Neutralisation anfangs einer raschen Größenzunahme der Polyionen, wie man sie auch durch Viskositäts- oder Lichtstreuungsmessungen feststellen kann. Anschließend blieb die Größe jedoch konstant und nahm dann sogar schwach ab. Eine Erklärung für dieses Verhalten wird zur Diskussion gestellt. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Batel, W. (Forschungsges. Verfahrenstechnik, Inst. Aachen). **Über die Haftfähigkeit trockener feinkörniger Stoffe.** (Chem.-Ing.-Techn. **31**, 343 bis 345, 1959.)

Läßt man gekörnte Stoffe von einer schrägen Unterlage abrutschen, so gilt die Beziehung: Kraftkomponente der Schwerkraft = Haftreibung (*Coulomb*sche Reibung) $m \cdot g \cdot \sin \varphi = \mu \cdot m \cdot g \cdot \cos \varphi$. φ ist der Winkel, bei dem die Körner beginnen abzurutschen, und μ ist die Reibungszahl. Bei sehr feinkörnigen Stoffen gilt jedoch die Gleichung:

$$m \cdot g \cdot \sin \varphi = \mu \cdot m \cdot g \cdot \cos \varphi + H \,.$$

H ist die Haftkraft oder Haftung. Die Haftkraft kann durch drei Einflüsse entstehen.

1. Haftung durch Adhäsionskräfte. Dieser Einfluß wird aber außerordentlich gering sein, da die von den Molekülen ausgehenden Kraftfelder schon nach wenigen Ångströmeinheiten sehr gering werden.

2. Haftung durch Adsorptionsschichten. Auf der Feststoffoberfläche werden Atome oder Moleküle aus der Gasatmosphäre adsorbiert. Diese Adsorptionsschichten der einzelnen Körner durchdringen sich gegenseitig und bewirken die Haftung.

3. Haftung durch elektrostatische Aufladung.

Es werden Messungen in einer Apparatur durchgeführt, die es ermöglicht, die Adsorptionsschichten zu beseitigen oder ihren Einfluß zu variieren. Es läßt sich eindeutig zeigen, daß die Haftkraft auf Durchdringung der Adsorptionsschichten beruht und eine Funktion der Dicke der Adsorptionsschichten ist. Ferner wird gefunden, daß die Reibungszahl zunimmt mit abnehmender Korngröße und mit Beseitigung der Adsorptionsschicht. Dies wird dadurch gedeutet, daß die Rauhigkeit der Unterlage dann stärker zum Eingriff kommt.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Barrer, R. M. u. *L. V. C. Rees* (Phys. Chem. Lab., Chem. Dept., Imperial Coll., London, Großbritannien). **Zustandsgleichung für Flüssigkeiten, die in porösen Kristallen absorbiert sind.** (Trans. Far. Soc. **55**, 992–998, 1959.)

Es ist wichtig zu wissen, ob Zustandsgleichungen zur Beschreibung von Adsorptionsisothermen adsorbierter Flüssigkeiten benutzt werden können. Eine Zustandsgleichung, die die Beziehungen zwischen P, V und T bis zur kritischen Dichte korrekt angibt, wurde benutzt, um einen Ausdruck für Isothermen von Argon und Stickstoff, adsorbiert an porösen Kristallen, zu finden. Diese Gleichung wurde erfolgreich modifiziert durch Einführen einer thermischen Entropiekorrektur, und einer Korrektur für die Kontakte zwischen den einzelnen Gasmolekülen. An Zeolithen mit regelmäßiger Porengröße wurden Versuche unternommen, die zur Übereinstimmung zwischen beobachteten und nach der variierten Zustandsgleichung vorberechneten Werten führten. Es erhebt sich nun die Frage, wie weit eine dreidimensionale Zustandsgleichung dazu angepaßt werden kann, die experimentelle Dichte-Temperatur-Beziehung der Flüssigkeiten im Gleichgewicht mit der Gasphase wiederzugeben. *H. Schäfer*, (Frankfurt a. M.)

Philippoff, W. u. *F. H. Gaskins* (Franklin Inst. Lab. for Res. and Develop., Philadelphia, Pa., USA). **Die experimentelle Prüfung von Theorien über die Viskosität von Lösungen.** (J. Physic. Chem. **63**, 985–989, 1959.)

Die Lösungen von synthetischen Polypeptiden, Poly-γ-benzyl-L-glutamat, sind nach *Yang* praktisch monodispers, entweder als dicht gewundene Schrauben gleichbleibender Steigung (ähnlich stabilen Ellipsoiden) in *m*-Kresol als Lösungsmittel oder als willkürliche Spiralen in Dichloressigsäure. Das ermöglicht die experimentelle Testmöglichkeit für bereits existierende Theorien über Viskositäten von Lösungen ohne den störenden Einfluß der Polydispersität. Die Theorie fordert für die Bildung stabiler Ellipsoide eine nicht lineare Änderung der Anfangsviskosität. Das wurde für PBLG in *m*-Kresol festgestellt. Die Dichloressigsäure ergab eine lineare Abhängigkeit. Das beweist, daß sogar monodisperse Lösungen von willkürlichen Spiralen eine interne Polydispersität besitzen, die für jede einzelne Spirale gilt. Die lineare Abhängigkeit von der Viskosität ist für polymere Lösungen also sehr wahrscheinlich durch eine Polydispersität im allgemeinen Sinn zu erklären.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

c) *Anorganische Chemie*

Kwestroo, W. u. *H. A. M. Paping* (Philips Res. Lab., Eindhoven, Niederlande). **Die Systeme BaO—SrO—TiO_2, BaO—CaO—TiO_2 und SrO—CaO—TiO_2.** (J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 292–299, 1959.)

In allen 3 Systemen, die bei 1400° untersucht wurden, existieren sowohl feste Lösungen als auch definierte kristalline Phasen, von denen einige bisher unbekannt waren. Kristallographische Daten, dielektrische Konstanten und Verlustfaktoren werden mitgeteilt.

I. BaO/SrO/TiO_2: Feste Lösungen existieren zwischen den Verbindungen $BaTi_3O_7$, $BaTi_4O_9$ und $Ba_2Ti_9O_{20}$ mit Substitutionen von Sr^{2+} für Ba^{2+}. Das orthorhombische Ba_2TiO_4 kann durch Ersatz von 3 Mol% Sr für Ba stabilisiert werden, wobei die obere Grenze der Mischkristalle bei

$$Ba_{0,5}Sr_{1,5}TiO_4$$

liegt. Die tetragonalen Verbindungen Sr_2TiO_4 und $Sr_3Ti_2O_7$ (*a*) bestehen aus abwechselnden Schichten von Perowskit (Sr TiO_3)- und NaCl (SrO)-Struktur.

II. BaO/CaO/TiO_2: Feste Lösungen von $BaTi_4O_9$ und $BaTiO_3$. Die Verbindung $Ca_3Ti_2O_7$ (*b*) entspricht kristallographisch der Sr-Verbindung und entsteht bei Gegenwart von $AlBO_3$ oder CuO. Im Teilsystem mit weniger als 50 Mol% TiO_2 werden die bisher unbekannten Verbindungen $BaCaTiO_4$ (*c*) und $Ba_3Ca_2Ti_2O_9$ (*d*) gefunden; das Gitter der ersteren Verbindung entspricht einem gestörten Perowskitgitter.

III. SrO/CaO/TiO_2: $Sr_2Ti_2O_7$ und Sr_2TiO_4 bilden mit Ca^{2+} in einem größeren Bereich feste Lösungen als mit Ba^{2+}.

Die Darstellung der neuen Verbindungen *a*, *b*, *c*, *d* wird beschrieben. – $Sr_3Ti_2O_7$ und Sr_2TiO_4 haben hohe Dielektrizitätskonstanten (ε) und niedrigen Verlustfaktor, $BaTiO_4$, $BaCaTiO_4$ und $Ba_3Ca_2Ti_2O_9$ niedrigen ε-Wert und hohen Verlustfaktor.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Kim, K. H. und *F. A. Hummel* (Coll. of Mineral Ind., Pennsylvania State Univ., Univ. Park, Pa., USA). **Studien an Li_2O-Systemen. 4. Weitere Berichte über das System Li_2O-SiO_2-TiO_2.** (J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 286–291, 1959.)

Aus röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen des durch die Punkte SiO_2, Li_2SiO_3, Li_2TiO_3 und TiO_2 begrenzten Teiles des Systems $Li_2O/SiO_2/TiO_2$ ergab sich, daß zwischen 0 und 20% Li_2O ein breites opakes Gebiet liquider Entmischungen existiert, das aus submikroskopischen Sphäroiden besteht und das als Basis für die Entwicklung von Glasuren und Emails dienen kann. Die in diesem Teilgebiet auftretende

ternäre Verbindung $Li_2O \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ ist tetragonal mit $a = 6{,}41$ Å, $c = 4{,}40$ Å und schmilzt inkongruent unter Bildung zweier flüssiger Phasen bei 1207° ± 30°. Weitere kristallographische Daten dieser Verbindung werden angegeben.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Subbarao, E. C. und *G. Shirane* (Westinghouse Res. Lab., Pittsburgh, Pa., USA). **Dielektrische und strukturelle Untersuchungen an den Systemen $Ba(Ti, Nb)O_3$ und $Ba(Ti, Ta)O_3$.** (J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 279–284, 1959.)

Feste Lösungen der Teilsysteme

$$(100 - x)\ BaTiO_3 + x\ AO_{2,5}\ ;$$
$$(100 - x)\ BaTiO_3 + x\ Ba_{0,5}AO_3\ ;\ (100 - x)\ BaTiO_3 + x\ Ba\ AO_{3,5}\ ,$$

wobei A = Ta oder Nb, besitzen Perowskit-Struktur. Sie werden bezüglich ihrer dielektrischen Eigenschaften und der Intensitäten ihrer Röntgen- und Neutronenbeugungsaufnahmen untersucht. Der Ersatz von Ti^{4+} durch Ta^{5+} oder Nb^{5+} hat die Bildung von Leerstellen im Gitter zur Folge, und dementsprechend erhebliche Änderungen ihres dielektrischen Verhaltens. Eine Addition von 3 bis 4% A-Oxyd senkt den *Curie*-Punkt auf etwa Raumtemperatur. Während die kubisch-tetragonale Umwandlung stark erniedrigt wird, werden die tetragonal-orthorhombische und die orthorhombisch-rhomboedrische Umwandlung durch diese Zusätze erhöht.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Elliott, J. S., R. F. Sharp u. *L. Lewis* (Polio Respiratory and Rehabilitation Center, Fairmont Hospital, San Francisco, Cal., USA.) **Der Einfluß des Molverhältnisses von Calzium und Phosphor auf die Kristallisation von Brushit und Apatit.** (J. Physic. Chem. **63**, 725–726, 1959.)

Daten in der Literatur geben an, daß Calciumphosphat aus gesättigter Lösung als Brushit bis zu p_H 6,2 und als Apatit bei höheren p_H-Werten ausfällt. Laboratoriumsuntersuchungen über Nierensteine haben ergeben, daß Niederschläge im Urin, der mit Calciumphosphat gesättigt war, und ein Ca/P-Verhältnis von 3:20 aufwies, bis zu einem p_H-Wert von 6,6 aus Brushit und erst dann aus Apatit bestehen. In Urinproben mit sehr niedrigem Ca/P-Verhältnis, das durch Zusatz von Natriumphosphat erreicht wurde, besteht der Niederschlag sogar bis $p_H = 6{,}93$ aus Brushit. Diese Versuche lassen vermuten, daß das Ca/P-Verhältnis im Urin einen großen Einfluß auf die Zusammensetzung der festen Phase ausübt. Nach Reihenversuchen mit Verhältnissen von 3:1 bis zu 1:100 wurde die feste Phase durch Röntgenstrahlenbeugung und im polarisierten Licht untersucht, und es wurde festgestellt, daß mit abnehmendem Ca/P-Verhältnis der Umwandlungs-p_H-Wert für Brushit → Apatit zunimmt.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Hine, D. J. u. *W. C. Wake* (Res. Assoc. of British Rubber Manufacturers, Shawbury, Shrewsbury, Salop, Großbritannien). **Die Adsorptionswärme beim Benetzen von Ruß und mineralischem Staub mit Benzol und verwandten Kohlenwasserstoffen.** (Trans. Far. Soc. **55**, 1017–1024, 1959.)

Beim Benetzen von Ruß, Silikaten, Bariumsulfat und Calciumcarbonat wurden die Temperaturen gemessen für die Flüssigkeiten Cyclohexan, Benzol, Cyclohexen und dessen methyliertes Produkt. Aus den Daten wurde die Adsorptionswärme berechnet. Die Oberfläche von Staub, die nach verschiedenen Methoden bestimmt wurde, wird diskutiert und die Adsorptionsenergie in erg/cm² angegeben. In einem Anhang werden hier verwendete Daten für den Dampfdruck untersucht. Ergebnisse zeigen den Effekt von Kristallisationen auf die Adsorptionswärme in Abhängigkeit von der Polarisierbarkeit und dem Dipolmoment der Flüssigkeit. Die Adsorption von ungesättigten Molekülen an Bariumsulfat ist charakterisiert durch einen hohen Wärmeeffekt.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Kolthoff, I. M. u. *B. van't Riet* (School of Chem., Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn., USA). **Studium über die Bildung und das Verhalten von Niederschlägen 46. Niederschlag von Bleisulfat bei Zimmertemperatur.** (J. Physic. Chem. **63**, 817–823, 1959.)

Bleisulfatkristalle entstehen beim schnellen Mischen von Bleiperchloratlösung und Alkalisulfat oder Alkalisulfit verschiedener Konzentration in Polyäthylengefäßen. Außer bei Kaliumsulfat wurden Maxima in der Partikelgröße bei spontaner Übersättigung festgestellt. Es folgen Angaben über Molaritäten bei Na-, K-, Li- und Ammoniumsulfatlösungen sowie bei Lösungen von Sulfiten und Bisulfaten. Bei größeren Bleisulfatkonzentrationen sinkt die Partikelgröße und die gleichmäßige Ausbildung der Kristalle, während die spezifische Oberfläche zunimmt. Diese wurde durch Verwendung von radioaktivem ^{35}S und ^{210}Pb untersucht. Bei hohen Übersättigungsgraden nimmt die Kristallkernbildung gegen Ende einer Induktionsperiode zu, im Gegensatz zu bisher beobachteten homogenen Reaktionen der Kristallkernbildung.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Nightingale, jr. *E. R.* (Dept. of Chem., Univ. of Nebraska, Lincoln, USA). **Die Viskosität von wäßriger Natriumperchloratlösung.** (J. Physic. Chem. **63**, 742–743, 1959.)

Genaue Viskositätsmessungen für wäßrige Natriumperchloratlösungen wurden vorher noch nicht ausgeführt. In Verbindung mit Diffusionsstudien wurden sie bei 25° mit einem *Ostwald*-Viskosimeter im Konzentrationsbereich von 0,001 m bis 2 m gemessen. Nach sehr guter Reinigung der Substanz wurde das wasserfreie Produkt bei 110° 4 Stunden lang getrocknet und Lösungen hergestellt, deren Dichte exakt bestimmt wurde. Die Viskosität wurde nach der Gleichung von *Jones-Dole* als Verhältnis der Viskosität der Salzlösung zu der des reinen Wassers bestimmt. Durch seine geringe Solvatation ist das hydratisierte Perchloration genügend klein, um lokal die pseudotetraedrische Struktur des Wassers in der Umgebung des Ions aufzulockern oder zu zerstören. Daher sinkt die Viskosität in der Umgebung des Ions. Solches Verhalten wurde nur in Wasser beobachtet und auch dort nur bei wenigen Ionen, deren effektiver Radius im hydratisierten Zustand klein ist.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Wolff, W. F. (Res. Dept., Standard Oil Company, Whiting, Ind., USA). **Ein Modell für Aktivkohle.** (J. Physic. Chem. **63**, 653–659, 1959.)

Kohle, die zur Gasadsorption eingesetzt wird, wird durch den Dampf der Wassergasreaktion aktiviert. Ein Modell für die Struktur der Aktivkohle sowie der Mechanismus für ihre Oberfläche wird vorgeschlagen. Nach der neuen Theorie wird die Mikroporenstruktur mit Poren von molekularer Größe der konventionellen Aktivkohlen durch einen

ungeordneten oxydativen Angriff auf einzelne graphitähnliche Zentren gebildet. Eine mathematische Behandlung, die auf diesem Modell beruht, beweist die Übereinstimmung der experimentellen Daten mit denen dieser Strukturerklärung. Vor allem können die Beziehungen zwischen der Oberflächengröße und der Dichte der Aktivkohle, die mit der Porosität zusammenhängt, berechnet werden. Die graphitähnlichen Flächen enthalten gebundenen Wasserstoff, Radikale oder andere funktionelle Gruppen, die bei der Dampfaktivierung je nach ihrer Stabilität abgelöst werden und aktive Zentren bilden. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Meares, P. u. *H. H. Ussing* (Dept. of Biolog. Isotope Res., Univ. København, Dänemark). **Die Strömung von Natrium- und Chloridionen durch die Membran eines Ionenaustauscherharzes. 2. Diffusion mit elektrischem Strom.** (Trans. Far. Soc. **55**, 244–254, 1959.)

Die Untersuchung einer Gleichung für das Strömungsverhältnis, die zur Unterscheidung zwischen aktivem und passivem Transport dienen soll, bei der Diffusion von Ionen durch eine Membran unter gleichzeitigem Durchfluß von elektrischem Strom, wird beschrieben. Als Membran wurde ein homogenes Kationenaustauscherharz verwendet, das zwei Lösungen gleicher chemischer Zusammensetzung und Konzentration trennte. Der jeweilige Strom von Anionen und Kationen in den beiden Richtungen wurde durch Anwendung von Radioisotopen, bei verschiedenen Werten für den elektrischen Strom, verfolgt. Die Geschwindigkeit des elektroosmotischen Lösungstransports durch die Membran, sowie die elektrische Leitfähigkeit des Harzes für Gleich- und Wechselstrom wurden ebenfalls bestimmt.

Für diese experimentellen Bedingungen wurden zwei Reihen von Gleichungen abgeleitet, die die einzelnen Ionenströme und ihre Verhältnisse in Form meßbarer Parameter beschreiben. Während die erste Reihe von Gleichungen, die von den Selbstdiffusionskoeffizienten und der Gesamtgeschwindigkeit des elektroosmotischen Stroms ausgeht, nur für verdünnte Lösungen befriedigende Ergebnisse liefert und das Verhalten adsorbierter Anionen oder Nebenionen im Harz unberücksichtigt läßt, gibt die zweite Reihe, die sich der Äquivalentleitfähigkeit der Ionen bedient, mit den Experimenten übereinstimmende Ergebnisse für alle Ströme von Gegenionen und Nebenionen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Andreeva, I. V., M. M. Koton (Akad. der Wissensch. der UdSSR, Institut für hochmolekulare Verbindungen, Rußland.) **Einfluß der Monomerenstruktur auf die Polymerisationsfähigkeit von Vinylthiophenderivaten.** (Žurnal fiz. chim. **32**, 1847/50, 1958.)

Der zeitliche Verlauf der Blockpolymerisation von 2-Vinylthiophen in Gegenwart von 0,5 Mol% Benzoylperoxid wird bei 80°, 90° und 100° untersucht und aus den experimentellen Daten eine Aktivierungsenergie von 16,0 ± 0,5 kcal/Mol berechnet.

In einer anschließenden vergleichenden Untersuchung der Polymerisationskinetik von 2-Vinylthiophen und 2-Vinyldibenzothiophen in toluolischer Lsg. (1 molar; 0,5 Mol% Benzoylperoxyd; 80 und 100°) wird festgestellt, daß das aromatische Ringe enthaltende Monomere eine sehr viel höhere Polymerisationsgeschwindigkeit zeigt als das 2-Vinylthiophen. Das polymere 2-Vinyldibenzothiophen besitzt höhere Wärmebeständigkeit und bessere dielektrische Eigenschaften als das 2-Vinylthiophen-Polymerisat.

Es werden Vergleiche mit entsprechenden Verbindungen der Furanreihe angestellt.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

Anderson, W. S. (Shell Development Comp., Emeryville, Cal. USA). **Strahlungsinduzierte kationische Polymerisation von Butadien.** (J. Physic. Chem. **63**, 765–766, 1959.)

Butadien wird bei 20°, 0° und — 78° mit Elektronen von 3 MeV aus einem *van de Graaf*-Generator bestrahlt und so polymerisiert. Es wird bewiesen, daß die Reaktion nicht über Radikale, sondern über kationische Bruchstücke verläuft. Das Infrarotspektrum der hergestellten Polymeren gleicht dem Spektrum der Polymerisate, die man erhält, wenn die Reaktion mit *Lewis*-Säuren katalysiert wird. Die Geschwindigkeit der strahlungsinduzierten Polymerisation nimmt zu mit abnehmender Temperatur. Dieser negative Temperaturkoeffizient ist typisch für eine kationische Polymerisation. Radikalische Polymerisation von Butadien erfordert eine hohe positive Aktivierungswärme. Bei der strahlungsinduzierten Reaktion erhält man die höchsten Molekulargewichte bei der tiefsten Temperatur, bei der radikalischen Reaktion ist es umgekehrt. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Ballantine, D., A. Glines, G. Adler u. *D. J. Metz* (Brookhaven Nat. Lab., Upton, N. Y., USA). **Pfropf-Copolymerisation mittels der Vorausbestrahlungstechnik.** (J. Polymer Sci. **34**, 419–438, 1959.)

Zur Herstellung von Pfropf-Copolymeren mittels Bestrahlungsmethode gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Gleichzeitiges Bestrahlen und Pfropfen.
2. Zunächst Bestrahlen in Luft oder im Vakuum und dann Pfropfen.

Bei der Bestrahlung von Polyäthylen mit ^{60}Co im Vakuum bilden sich freie Radikale, die im Polymeren eingeschlossen sind und stabil sind. Die Konzentration an freien Radikalen nimmt zu mit ansteigender Gesamtintensität, fallender Bestrahlungstemperatur und zunehmender Kristallinität des Polymeren, Bei Zusatz von Monomeren zu diesen bestrahlten Folien tritt Pfropfung ein. Die auf diese Weise erhaltenen Pfropfpolymeren sind im Vergleich zu anderen Pfropfmethoden die bei weitem homogensten. Homo-Polymerisation des Monomeren tritt nur in sehr geringem Maße ein. Bei Anwesenheit von Sauerstoff während der Bestrahlung reagieren viele der gebildeten freien Radikale unter Bildung von peroxydischen Gruppen. Mit zunehmender Kristallinität steigt das Verhältnis der Zahl der eingeschlossenen freien Radikale zur Zahl der Peroxydgruppen an. Bei Filmen, die in Luft bestrahlt sind, tritt bei Zusatz von Monomeren bereits bei Raumtemperatur Pfropfung ein. Die Pfropfung wird hier im wesentlichen durch den Zerfall der Peroxyde bestimmt. Die Produkte sind nicht so homogen wie im vorher beschriebenen Verfahren, aber immer noch wesentlich homogener als die nach der Methode der gleichzeitigen Bestrahlung und Pfropfung erhaltenen Produkte. *P. Kirchner* (Brelin-Dahlem)

Bengough, W. I. u. *H. W. Melville* (Chem. Dept., Univ. Birmingham, Großbritannien). **Eine Methode mit Hilfe von Thermoelementen zur Verfolgung nicht-stationärer Zustände bei chemischen**

Reaktionen. 4. Über die Kinetik der Start- und Wachstumsreaktion bei der Polymerisation von Methylmethacrylat. (Proc. Roy. Soc. **249**, 455–463, 1959.)

Die Änderungen, die bei dem Geschwindigkeitskoeffizienten und der Aktivierungsenergie für Kettenbildungs- und Kettenabbruchreaktion eintreten, wurden untersucht. Methylmethacrylat wird bis zu einem Umsatz von 35% polymerisiert, und zwar photosensibilisiert mit 1,1-Azo-cyclohexan-carbonitril. Zunächst wird ein nur leichtes Ansteigen der Polymerisationsgeschwindigkeit bis zu einem Umsatz von 15% beobachtet. Während der nächsten 10% Umsatz erfolgt ein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit auf das Dreifache. Die Lebensdauer der Reaktionskette steigt gleichfalls während der Reaktion an. Zwischen 15% und 25% Umsatz nimmt der Betrag der Gesamtaktivierungsenergie von 7,2 auf 1,6 kcal/Mol ab. Außerdem findet in diesem Bereich ein sehr deutlicher Anstieg des Temperaturkoeffizienten der reziproken Lebensdauer statt. In diesem Reaktionsbereich fällt der Intensitätsexponent vom Anfangswert 0,5 auf ungefähr 0,3. Bei höheren Umsätzen scheint der Intensitätsexponent einem höheren Wert als 0,5 zuzustreben, aber dieses Ergebnis ist unsicher, da Fehler infolge nicht vollständig adiabatischer Bedingungen aufgetreten sein können. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Buckser, S. u. *L. H. Tung* (Polychem. Res. Dept., Dow Chem. Comp., Midland, Mich. USA). **Die Kristallisationsgeschwindigkeit von Niederdruckpolyäthylen.** (J. Physic. Chem. **63**, 763–765, 1959.)

Die Kristallisationsgeschwindigkeit eines wenig verzweigten Niederdruck-Polyäthylens nach *Ziegler* wird dilatometrisch gemessen. Zur Messung werden fraktionierte und unfraktionierte Proben benutzt. Ähnlich wie schon an anderen Systemen beobachtet, tritt eine rasche primäre Kristallisation ein. Die Kristallisationstemperatur wird geringfügig variiert, bei der höheren Temperatur tritt eine Induktionsperiode auf. Dieser ersten Periode folgt eine sehr langsame Volumkontraktion während mehrerer Tage. Bei hochverzweigtem Polyäthylen wurde gefunden, daß bei dieser sekundären Kristallisation die Volumabnahme linear mit dem Logarithmus der Zeit verläuft. Bei dem hier untersuchten wenig verzweigten Produkt nimmt die Steigung der Kurve (Volumabnahme gegen Logarithmus Zeit) kontinuierlich ab. Die Geschwindigkeitskonstanten für die primäre und sekundäre Kristallisation werden für alle gemessenen Temperaturen und Fraktionen angegeben.
P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Chapiro, A. (Lab. de Chimie Physique, Fac. des Sciences, Paris, Frankreich). **Synthese von Pfropfpolymeren, ausgehend von ionisierend bestrahlten Polymeren. 2. Einfluß der Bedingungen der Vorbestrahlung auf die Kinetik der Pfropfung auf Polyäthylen.** (J. Polymer Sci. **34**, 439–459, 1959.)

Der Einfluß der Dosis und der Intensität der Vorbestrahlung auf die Pfropfreaktion von Vinylmonomeren auf Polyäthylenfolien, die in Gegenwart von Luft vorbestrahlt wurden, wird untersucht. Zur Bestrahlung werden verwendet: Gammastrahlen aus ^{60}Co, Röntgenstrahlen von 37 kV und Elektronen von 2 MeV. Die bestrahlten Folien werden anschließend in Gegenwart von Monomeren im Vakuum auf 80° und 135° erhitzt. Die Geschwindigkeit der Pfropfung bei einer bestimmten Temperatur ist bis zu Dosen von 10 Megarad eine lineare Funktion der Dauer der Vorbestrahlung. Bei höheren Dosen geht die Pfropfung gegen einen Grenzwert. Die in Luft vorbestrahlten Filme verlieren ihre Fähigkeit zur Pfropfung, wenn sie anschließend im Vakuum bestrahlt werden. Diese Ergebnisse bestätigen die Hypothese, daß die Bestrahlung in Gegenwart von Luft peroxydische Gruppen im Polymeren erzeugt. Die Peroxyde dienen als Initiatoren der Polymerisation, sie sind jedoch auch empfindlich gegen Radiolyse. Die Pfropfung erfolgt im hochviskosen Medium. Die Kettenabbruchgeschwindigkeit ist herabgesetzt, eine Erscheinung analog dem Geleffekt. Außerdem ist die Konzentration des Monomeren an den reaktionsfähigen Stellen durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Monomeren in das Innere des Polymeren bestimmt. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Chapiro, A. (Faculté des Sci., Paris, Frankreich). **Quantitative Ausbeutebestimmung von freien Radikalen durch Radiolyse von binären Mischungen durch die Polymerisationsmethode.** (J. Physic. Chem. **63**, 801–807, 1959.)

Die durch radioaktive Strahlen initiierte Polymerisation von Vinylverbindungen wird benutzt, um die Radiolyse von binären Mischungen zu untersuchen. Es werden Systeme benutzt, in denen die eine Komponente das Monomere ist, das gleichzeitig als Fänger der gebildeten Radikale wirkt. Durch Messung der Polymerisationsgeschwindigkeit kann die Bildungsgeschwindigkeit der freien Radikale berechnet werden. Voraussetzung ist jedoch, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Kettenbildungs- und Abbruchreaktion für jedes System genau bekannt sind. Im einfachsten Fall ist die Bildungsgeschwindigkeit der freien Radikale eine lineare Funktion vom Molenbruch einer der Komponenten im System. Dieses Ergebnis gilt für Mischungen von Styrol mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und für Methylmethacrylat und Vinylacetat mit Methacetat und Äthylacetat.

Beim System Styrol-Chloroform erhält man ein anderes Ergebnis: Zusatz von geringen Mengen Chloroform zum Monomeren führt zu einem starken Anstieg der Radikalbildung, es liegt also ein Sensibilisierungseffekt vor. Umgekehrt werden auch Schutzeffekte beobachtet, d. h. starkes Absinken der Radikalbildungsgeschwindigkeit durch geringen Zusatz einer Komponente. Diese Erscheinungen werden gedeutet durch die Kinetik der Energieübertragungsprozesse.

In der vorliegenden Arbeit werden experimentelle Daten zahlreicher Autoren ausgewertet und aus allen die Ausbeute an freien Radikalen berechnet. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Chapman, C. B. u. *L. Valentine* (Dept. Text. Ind., Univ., Leeds, Großbritannien). **Die Darstellung und die Eigenschaften von Pfropfpolymeren von Polycaprolactam auf Vinylcopolymeren.** (J. Polymer Sci. **34**, 319–335, 1959.)

Die Reaktion von Vinylpolymeren, die reaktionsfähige Gruppen, wie COOMe, COOH, NH_2, besitzen, mit Caprolactam führt zur Bildung aufgepfropfter Seitenketten von Nylon 6 an die Hauptkette. In der vorliegenden Arbeit wird die Reaktion speziell an Styrol-Methacrylat (S—MA)-Copolymeren durchgeführt. Die Reaktion findet bei 220° bis 250° statt, wird durch Wasser initiiert und durch Messen der Schmelzviskosität verfolgt. In einem

gewissen Maß erfolgt Pfropfung, jedoch wird die Reaktion unübersichtlich und wenig ergiebig infolge verschiedener Komplikationen, wie Verlust von Aminogruppen, Vernetzung oder Inhomogenität der Schmelze. Je nach dem Polymerisationsgrad des Vinylpolymeren und dem Verhältnis S—MA erhält man lösliche oder unlösliche Pfropfpolymere. Bei einem Verhältnis S—MA größer als 2:1 findet praktisch keine Reaktion mehr statt. Die löslichen Pfropfpolymeren werden durch Elementar- und Endgruppenanalyse, Schmelzpunkt, Schmelzviskosität und Ultrarotspektroskopie charakterisiert. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Collinson, E., F. S. Dainton u. *H. A. Gillis* (Dept. Physic. Chem. Univ. Leeds, Großbritannien). **Die radioaktiv induzierte Polymerisation von Isobuten: Eine Ionenreaktion in flüssiger Phase.** (J. Physic. Chem. **63**, 909–915, 1959.)

Es wird der Beweis erbracht, daß die durch Gammastrahlen induzierte Polymerisation von flüssigem Isobuten bei — 78° ausschließlich nach einem kationischen Mechanismus verläuft. Es werden zunächst Versuche gemacht, Isobuten durch freie Radikale bei — 78° zu polymerisieren. Hierzu werden zum Monomeren Diacetyl oder Benzoin oder Benzil zugesetzt und durch Bestrahlen mit ultraviolettem Licht in Radikale gespalten. Der Zerfall des zugesetzten Katalysators wird spektroskopisch verfolgt. Es tritt keine Polymerisation ein. Beim Bestrahlen mit Gammastrahlen tritt Polymerisation ein. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist jedoch nur sehr schlecht reproduzierbar. Eine Induktionsperiode wird nicht beobachtet. Die dilatometrisch gemessene Schrumpfungskurve ist linear bis zu einem Umsatz von 4%. Lösungen von $FeCl_3$, DPPH und Jod in Isobuten werden gleichfalls mit Gammastrahlen bestrahlt. Alle diese Substanzen sind Radikalfänger und teilweise auch Inhibitoren für eine anionisch initiierte Reaktion. Da die Polymerisationsgeschwindigkeit durch Zusatz dieser Substanzen nicht geändert wird, ist der Beweis erbracht, daß es sich um eine kationische Reaktion handelt. Zusatz von Benzochinon oder Sauerstoff verlangsamt oder verhindert allerdings die Reaktion. Dieses ungewöhnliche Verhalten wird mit der hohen Elektronenaffinität dieser Substanzen erklärt. Die verschiedenen bei der Bestrahlung entstehenden Kationen werden massenspektrographisch festgestellt. Das am häufigsten entstehende Ion ist $(CH_3)_3C^+$. Unter Zugrundelegung der vorhandenen Daten wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Feilchenfeld, H. u. *N. Jeselson* (Petrochem. Lab. Hebrew Univ., Jerusalem, Israel). **Die Kinetik der Polymerisation von Äthylen mit Aluminiumtriäthyl und Titantetrachlorid als Katalysator.** (J. Physic. Chem. **63**, 720–722, 1959.)

Äthylen wird unter verschiedenen Drucken in Heptan gelöst und mit dem Katalysatorsystem Aluminiumtriäthyl-Titantetrachlorid polymerisiert. Nach Zugeben des Titantetrachlorid zu den übrigen Komponenten wird eine sehr kurze Induktionsperiode beobachtet, dann erfolgt ein sehr rascher Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit, die durch ein Maximum geht und ziemlich rasch zu niedrigen Werten abfällt.

Durch Messen der Druckabnahme im System unter Variierung des Ausgangsdruckes wird die Ordnung der Reaktion ermittelt. Sie ist erster Ordnung in Bezug auf die Monomerenkonzentration. Temperaturerhöhung um 20° hatte keinen Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit, da die sichere Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit durch die geringere Löslichkeit des Äthylens im Lösungsmittel kompensiert wurde.

Weiter wird die Konzentration des Titantetrachlorid variiert, jedoch liegt immer ein Überschuß an Aluminiumtriäthyl vor. Mit steigender Katalysatorkonzentration steigt auch der Wert der Geschwindigkeitskonstanten. Es ergibt sich, daß auch im Hinblick auf die Konzentration des Titantetrachlorid die Reaktion nach erster Ordnung verläuft.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Hartley, F. D. (Imperial Chemical Industries, Manchester, Großbritannien). **Bildung von Pfropfcopolymeren bei der Polymerisation von Vinylacetat in Gegenwart von Polyvinylalkohol.** (J. Polymer Sci. **34**, 397–417, 1959.)

Monomeres Vinylacetat wird unter Zusatz von Alkali und Polyvinylalkohol in Wasser emulgiert und mit einem Persulfatkatalysator polymerisiert. Bei dieser Reaktion entstehen Polyvinylacetat-Polyvinylalkohol-Pfropf-Copolymere. Die Anwesenheit von Pfropfpolymeren in der Dispersion wird nachgewiesen durch Trübungstitration und durch Papierchromatographie. Präparativ werden drei unter Variation der Polyvinylalkoholkonzentration hergestellte Pfropfpolymere durch ein kontinuierliches Gegenstromverteilungsverfahren entsprechend ihrem Aufbau getrennt und zugleich das Vinylacetatpolymere in Fraktionen verschiedenen Molekulargewichtes zerlegt. Aus allen Dispersionen werden zwei verschiedene Arten von Pfropfpolymeren isoliert, ein wasserlösliches mit einem hohen Gehalt an Polyvinylalkohol und ein wasserunlösliches mit einem niedrigeren Gehalt an Polyvinylalkohol. Ein Reaktionsmechanismus für die Pfropfreaktion wird aufgestellt. Es wird angenommen, daß das wasserlösliche Polymere im Anfangsstadium der Reaktion gebildet wird. Die durch Zerfall des Katalysators entstehenden Radikale entziehen dem Polyvinylalkohol Wasserstoff. Dieses Polymerradikal startet die Polymerisation des monomeren Vinylacetats. Das wasserunlösliche Pfropfpolymere entsteht in einem späteren Stadium der Reaktion durch Kettenübertragung der wachsenden Polyvinylacetatkette auf ein Polyvinylalkoholmolekül.

Bei beiden Arten von Pfropfpolymeren tritt eine Absorptionsbande auf, die typisch für eine tertiäre Alkoholgruppe ist.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Hoffmann, A. S., E. R. Gilliland, E. W. Merrill u. *W. H. Stockmayer* (Massachusetts Inst. of Technol. Cambridge, Mass., USA). **Strahlungsinduzierte Pfropfung von Styrol auf Hochdruck- und Niederdruckpolyäthylenfolien.** (J. Polymer Sci. **34**, 461–480, 1959.)

Die Bestrahlung von Hochdruck- und Niederdruckpolyäthylenfilmen, die zur Erzeugung von Pfropfpolymeren in monomeres Styrol eingetaucht waren, mit γ-Strahlen aus ^{60}Co wurde untersucht unter Variierung von Strahlungsdosis, Temperatur und Filmdicke. Es wurde gefunden, daß die Aufpfropfung im allgemeinen mit der Dosis zunimmt. Bei tiefen Temperaturen (10°–20°) erreicht die Aufpfropfung einen Grenzwert, und zwar ist die Aufpfropfung bei den dünnen Filmen größer als bei den dicken. Bei höheren Temperaturen (40°–70°) nimmt die Pfropfung für alle Filme linear mit der

Strahlendosis zu. Die nach Beendigung der Bestrahlung noch weiterlaufende Pfropfung wird untersucht in Abhängigkeit von Filmdicke, Kristallinität und Temperatur. Die in den gepfropften Filmen auftretenden Heterogenitäten werden beschrieben und die gefundenen Effekte diskutiert. Es wird der Schluß gezogen, daß für tiefere Temperaturen und für dickere Filme der Vorgang der Pfropfung ein diffusionskontrollierter Prozeß ist. Der Einfluß aller Variablen – Temperatur, Dicke des Films, Kristallinität, Strahlendosis und Bildungsgeschwindigkeit der freien Radikale – wird diskutiert, und ein qualitatives Bild des Pfropfungsmechanismus wird entworfen.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Huque, M. M., M. Fishman u. *D. A. I. Goring* (Pulp a. Paper Res. Inst. und McGill Univ., Montreal, Canada). **Der Sorptionseffekt von Cellulosenitrat bei der Kapillarviskosimetrie.** (J. Physic. Chem. **63**, 766–768, 1959.)

Bei zahlreichen Systemen Polymeres-Lösungsmittel wird ein anomales Ansteigen des Wertes von η_{sp}/c bei niedrigen Konzentrationen beobachtet. Diese Erscheinung beruht wahrscheinlich auf einer Adsorptionsschicht des Polymeren auf der Glaswand der Kapillare. In der vorliegenden Arbeit werden Werte für das System: Hochmolekulares Cellulosetrinitrat-Aceton für zwei verschieden dicke Kapillaren angegeben. Der Anstieg des Wertes η_{sp}/c war größer in der dünneren Kapillare. Mittels einer einfachen Formel wird die Dicke der Adsorptionsschicht berechnet, sie liegt zwischen 500 und 1000 Å. Es handelt sich also um eine monomolekulare Adsorptionsschicht. Ein erneutes Absinken des Wertes η_{sp}/c bei außerordentlich geringen Konzentrationen, bewirkt durch eine etwaige Desorption, konnte nicht beobachtet werden. Die Adsorptionsschicht verschwindet erst nach häufigerem Durchspülen mit reinem Lösungsmittel.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Kocheshkov, K. A., V. A. Kargin, O. A. Paljev, T. V. Talalajeva u. *T. I. Sogolova* (Akademija Nauk, Moskau, USSR). **Hochpolymeres Äthylen unter Verwendung von Katalysatoren, die organische Komplexe mit Lithium und Titan enthalten.** (J. Polymer Sci. **34**, 121–127, 1959.)

Es werden Verbindungen vom Typ R-Li hergestellt, wo R eine Methyl-Äthyl, Butyl-, Dodecyl-, Phenyl-, Tolyl-, Mesityl-, Naphthyl-, Benzyl- oder eine andere aliphatische oder aromatische Gruppe darstellt. Diese Verbindungen werden mit Titantetrachlorid im Verhältnis 1:1 gemischt und als Katalysatoren für die Äthylenpolymerisation in einem weiten Temperaturbereich benutzt. Die thermomechanischen Daten, Infrarot- und Röntgenspektren sowie Viskositätsmessungen zeigen, daß die erhaltenen Polymeren hochkristallin sind und eine regelmäßige Kettenstruktur besitzen.

Die Polymeren haben mechanische Eigenschaften, die für Polyäthylen von diesem Typ charakteristisch sind. Lediglich die Dehnbarkeit erreicht andere, zum Teil extrem hohe Werte im Vergleich zu Polyäthylenen, die auf andere Weise hergestellt wurden. Es werden Deutungsversuche für den Einfluß der verschiedenen Radikale R auf diese Eigenschaft gemacht. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Natta, G. (Istituto Chimica Industriale del Politecnico, Mailand, Italien). **Kinetische Untersuchungen über die α-Olefin-Polymerisation.** (J. Polymer Sci. **34**, 21–48, 1959.)

Für die stereospezifische Polymerisation muß das Katalysatorsystem aus einem Übergangsmetall oder einer metallorganischen Verbindung und einem kristallinen Träger mit Schichtgitter bestehen. Dies wird am Beispiel der verschiedenen Modifikationen des $TiCl_3$ in Kombination mit Aluminiumtriäthyl erläutert.

Die Kinetik der Kettenwachstums-, Kettenübertragungs- und Kettenabbruchreaktion bei der stereospezifischen Polymerisation von Propylen mit Katalysatorsystemen wie $TiCl_3$—$Al(C_2H_5)_3$ und $TiCl_3$—$Al\,Cl(C_2H_5)_2$ wird untersucht. Die Anzahl der aktiven Zentren der Katalysatoroberfläche wird bestimmt nach zwei Methoden.

1. Messung der Adsorption von Aluminiumalkylverbindungen, die mit radioaktivem C markiert sind, an $TiCl_3$-Kristallen. Diese Messungen werden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

2. Bestimmung der aktiven Zentren durch eine kinetische Methode.

Die mittlere Lebensdauer der Makromoleküle wird durch radioaktive Endgruppenbestimmung ermittelt. Die Beziehung zwischen der Viskositätszahl und dem Zahlenmittel des Molekulargewichts wird angegeben. Kinetische Untersuchungen auf dem Gebiet der Äthylen-Propylen-Copolymerisation erlauben eine Bestimmung der Copolymerisationsparameter beider Monomeren.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Natta, G., E. Beati u. *F. Severini* (Istituto Chimica Industriale del Politecnico, Milano, Italien) **Die Darstellung von Pfropfcopolymeren aus Poly-α-olefin-hydroperoxiden.** (J. Polymer Sci. **34**, 685 bis 698, 1959.)

Lineare Polymere und Copolymere, die tertiäre C-Atome besitzen, können an diesen Stellen Sauerstoff aufnehmen und Hydroperoxidgruppen bilden. Die in den Poly-α-olefinen anwesenden Peroxydgruppen wirken als Polymerisationsinitiatoren für die zweite Polymerisationsstufe. Die katalytische und autokatalytische Bildung von Hydroperoxiden an der Oberfläche von Fäden und Filmen aus isotaktischen und Stereoblock-α-olefinen wird untersucht. Ebenso wird die Peroxidbildung an ataktischen und Stereoblockpolymeren in Lösung untersucht. Polymere mit Peroxidgruppen werden als Radikalstarter bei der Polymerisation von Vinylmonomeren benutzt, um deren Pfropfung auf die Poly-α-olefinkette zu erreichen. Einige Eigenschaften dieser Pfropfpolymeren, z. B. Schlagfestigkeit und Dehnbarkeit, werden untersucht und mit den Eigenschaften des nicht bepfropften Ausgangsmaterials verglichen. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Osgan, M. u. *C. C. Price* (Dept. Chem., Univ. Pennsylvania, Philadelphia, Pa., USA). **Polyäther. 5. Neue Katalysatoren zur Herstellung von isotaktischem Polypropylenoxid.** (J. Polymer Sci. **34**, 153 bis 156, 1959.)

Die Untersuchung einer Reihe von Metallhalogeniden und von Metallalkoxiden hat ergeben, daß eine beträchtliche Anzahl dieser Verbindungen brauchbare Katalysatoren für die Umwandlung von Propylenoxid in hochmolekulare, isotaktische Polymere sind. Alle enthalten Metallionen, die als *Lewis*-Säuren wirksam sein können. Mischungen von Metallalkoxiden und Metallhalogeniden scheinen als Katalysatoren noch wirksamer zu sein. Es handelt sich stets um eine heterogene Reaktion. Es werden sterische Überlegungen über den wahrscheinlichen Reaktionsverlauf angestellt.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Oster, G., G. K. Oster u. *H. Moroson* (Polytechnic Inst. Brooklyn N. Y., USA). **Ultraviolett induzierte Vernetzung und Pfropfung von festen Hochpolymeren.** (J. Polymer Sci. **34**, 671–684, 1959.)

Die Bildung von Vernetzungen und Pfropfungen in festen Hochpolymeren wird eingeleitet durch eine Wasserstoffabspaltung. Die Wasserstoffabspaltung kann durch Bestrahlen mit kurzwelligem ultraviolettem Licht erreicht werden. Es werden Untersuchungen an verschiedenen Polyäthylenen durchgeführt. Die Geschwindigkeit der Reaktion wird durch den Einbau von Sensibilisatoren in das Polymere stark erhöht. Besonders wirksam als Sensibilisatoren sind einige Verbindungen mit Carbonylgruppen. Eine Anzahl von aromatischen Carbonylverbindungen werden durch vergleichende Versuche auf ihre Wirksamkeit geprüft. Die Vernetzung ist von einer Photolyse des Sensibilisators begleitet. Es bilden sich zunächst Radikale, die dem Polymeren Wasserstoff entziehen. Der Vernetzungsgrad in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit und der Sensibilisatorkonzentration wird untersucht. Beim gleichen Vernetzungsgrad besitzen die Polyäthylene höherer Dichte größere Festigkeit bei 150° als Polyäthylene geringerer Dichte. Bei Anwesenheit von Monomeren während oder nach der Bestrahlung finden Pfropfreaktionen statt. Innerhalb kurzer Bestrahlungszeiten werden Gewichtszunahmen von 20% beobachtet. Gegenüber ionisierenden Strahlen haben ultraviolette Strahlen zwei Vorteile: Preiswerte Anlagen zur Bestrahlung und kaum merkbarer Abbau des Polymeren durch Bestrahlung.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Overberger, C. G., E. M. Pearce u. *N. Mayes* (Polym. Res. Inst., Polytechnic Inst. of Brooklyn, N. Y., USA). **Polymerisation von Methacrylnitril mit Lithium in Ammoniak.** (J. Polymer Sci. **34**, 109–120, 1959.)

Methacrylnitril wird bei — 75° in flüssigem Ammoniak gelöst. Als Katalysator wird in Ammoniak gelöstes Lithium benutzt. Um den Mechanismus der Initiierungsreaktion zu ermitteln, wird die Abhängigkeit des Durchschnittspolymerisationsgrades von der Katalysator- und der Monomerenkonzentration untersucht. Die Polymerisationsgrade werden viskosimetrisch bestimmt. Der Polymerisationsgrad nimmt mit fallender Lithiumkonzentration und mit steigender Monomerenkonzentration zu. Ferner wird gefunden, daß der Polymerisationsgrad dem Verhältnis Methacrylnitril:Lithium proportional ist. Auf Grund dieser Ergebnisse wird angenommen, daß vom Lithium ein Elektron auf das Monomere übertragen wird, wobei ein anionisches Radikal entsteht. Bevor irgendeine Abbruchreaktion stattfinden kann, ist bereits der überwiegende Teil des Monomeren verbraucht. Zum Vergleich werden Untersuchungen mit Lithiumamid als Katalysator durchgeführt. Hierbei liegt ein anderer Reaktionsmechanismus vor. Außerdem wird mittels infrarotspektroskopischer Messungen eine Diskussion der Struktur des gefärbten Polymeren durchgeführt.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Patat, F. u. *K. Kirchner* (Inst. f. chem. Technol., TH München). **Zur thermischen Polymerisation von Styrol.** (Z. Elektrochem. **63**, 292–295, 1959.)

Andere Autoren haben festgestellt, daß bei der thermischen Polymerisation von Styrol in Lösungsmitteln die Reaktion nach einem Gesetz 2. Ordnung verläuft, bei der Polymerisation im Block jedoch nach einem Gesetz 1. Ordnung. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten sehr genauen Messungen zeigen aber, daß bei der Blockpolymerisation die Ordnung der Bruttoreaktion nicht konstant ist. Nur für den Temperaturbereich 100°–140° gilt das Gesetz 1. Ordnung; mit steigender Temperatur steigt die Reaktionsordnung und nähert sich schließlich dem Wert, der bei der Polymerisation in Lösung gefunden wird. Die Erklärung erfolgt durch die Änderung der Viskosität des Systems Polymeres-Monomeres. Bei höherer Polymerisationstemperatur wird der Polymerisationsgrad und damit die Viskosität der Lösung geringer. Außerdem nimmt bei einer gegebenen Polymerenlösung die Viskosität mit der Temperatur ab. Dieses doppelte Eingehen der Viskosität hat den oben beschriebenen Einfluß auf den Reaktionsverlauf; es liegt also ein Geleffekt vor. Indirekt wird der Geleffekt durch die in einem großen Temperaturbereich konstant gefundene Ordnung der Polymerisation in Lösung bewiesen.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Smets, G., A. Poot, M. Mullier u. *J. P. Bex* (Lab. Makromol. Chem., Univ. Louvain, Belgien). **Synthese von Pfropfcopolymeren.** (J. Polymer Sci. **34**, 287–307, 1959.)

Die zweistufige Synthese von Pfropfpolymeren wird nach verschiedenen Methoden durchgeführt.

1. Das peroxidhaltige Primärpolymere wird aus einem Methacrylat-Acrylsäurechlorid-copolymeren durch Reaktion mit tert. Butylhydroperoxid dargestellt. Die Zersetzungsgeschwindigkeit der gebundenen Perestergruppen sowie die Abbaugeschwindigkeit des Polymeren werden bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Aktivierungsenergie beträgt etwa 30,3 kcal, dieser Wert entspricht der Sprengung der Peroxidbindung. Pfropfversuche wurden in sehr verdünnter benzolischer Lösung durchgeführt, um sekundäre Pfropfung durch Übertragungsreaktion am Polymeren auszuschließen. Die Geschwindigkeit der Pfropfreaktion ist der Quadratwurzel aus der Konzentration des peroxidhaltigen Polymeren proportional. Es werden kinetische Werte für alle Reaktionsschritte ermittelt und an Hand eines Reaktionsschemas diskutiert.

2. Primärpolymere mit endständigen tert. Butylperoxydgruppen werden auf Grund des Zerfalls von tert. Butylperoxid in Gegenwart von octansaurem Kupfer dargestellt. Der Einfluß der Konzentration des Kupfersalzes auf die Polymerisationsgeschwindigkeit wurde untersucht. Diese Polymeren können in der zweiten Stufe die Polymerisation eines neuen Monomeren starten und liefern so durch Verlängerung der Ketten nach beiden Seiten Blockpolymere.

3. Peroxidhaltige Primärpolymere werden durch Elektrolyse einer wäßrigen Lösung von Polymethacrylsäure erhalten. Diese Primärpolymeren können isoliert werden und für eine spätere Polymerisation eines fremden Monomeren z. B. Acrylamid, als Initiatoren benutzt werden. Allerdings sind diese hyperoxidhaltigen Polymeren instabil.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Tobolsky, A. V. u. *A. Eisenberg* (Frick Chem. Lab. Princeton Univ. Princeton, N. J., USA). **Gleichgewichtspolymerisation von ε-Caprolactam.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2302–2305, 1959.)

Die Polymerisation von ε-Caprolactam bei Anwesenheit von Wasser führt zu einem Gleichgewicht

zwischen Monomeren und Polymeren. Zur Deutung dieses Gleichgewichts wird eine kinetische Gleichung aufgestellt und aus der Literatur entnommene experimentelle Werte damit überprüft. Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet, so daß tatsächlich der angenommene einfache Reaktionsverlauf vorliegt. Ferner wird eine einfache Formel angegeben, die den Zusammenhang von Initiatorkonzentration und dem erzielten durchschnittlichen Molekulargewicht angibt. Die Gleichung gilt jedoch nur in dem Temperaturbereich von 220° bis 250°. Die Aktivierungsenergien für die Start- und die Kettenwachstumsreaktion werden angegeben. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Wichterle, O. u. *V. Gregor* (Techn. Univ. Prag, ČSR). **Pfropfung von Polycaprolactam auf eine Hauptkette vom Polymethacrylattyp.** (J. Polymer Sci. **34**, 319–335, 1959.)

Caprolactam läßt sich durch alkalische Katalysatoren auch bei Raumtemperatur leicht polymerisieren, wenn Diacylamine, wie z. B. N-Acetylcaprolactam, anwesend sind. Es wird Methacryloylcaprolactam (MACL) aus Methacryloylchlorid und Caprolactam hergestellt. MACL selbst polymerisiert aus sterischen Gründen nicht, aber man erhält leicht ein Copolymeres mit Styrol mit den Parametern $r_1 = 1$, $r_2 = 0$.

Bei der Reaktion dieses Polymeren mit Caprolactam in Gegenwart alkalischer Katalysatoren wird das Monomere am Platz der Imidgruppe gebunden. Gleichzeitig mit der Addition des Lactams an das Copolymere tritt eine Vernetzung des Copolymeren ein, die zur Bildung unlöslicher Gele gerade am Beginn der Pfropfreaktion führt. Die Pfropfung ist aber kein diffusionskontrollierter Prozeß, denn sie wird auch nach Eintritt der Gelbildung mit unverminderter Geschwindigkeit fortgesetzt. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Finkelstein, M., R. C. Petersen u. *S. A. Ross* (Res. Lab. of Sprague Electr. Co., North Adams, Mass., USA). **Der elektrochemische Abbau von quartären Ammoniumsalzen.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2361–2364, 1959.)

Bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen einer Anzahl quartärer Ammoniumsalze, die Allyl-, Benzyl-, Fluorenyl-, Acenaphthenyl-, Benzhydryl- und Cinnamylgruppen enthielten, wurden entsprechend folgende Produkte gefunden: Propylen, Toluol, Fluoren, Acenaphthen, Diphenylmethan und eine Mischung von Allylbenzol und Propylbenzol. Es wird gezeigt, daß bei der Elektrolyse Radikale als Zwischenprodukte entstehen.
W. Mark (Frankfurt a. M.)

Natta, G., P. Pino, G. Mazzanti, P. Longi u. *F. Bernardini* (Inst. di Chimica Industr. del Politecnico di Milano, Italien). **Die Reaktion zwischen Styrol und Triisobutylaluminium.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2561–2563, 1959.)

Die Reaktionen von Styrol mit Triisobutylaluminium und mit Dialkylaluminium-monohydrid wurden untersucht. Durch Oxydation und Hydrolyse der Reaktionsprodukte erhält man 1-Phenyläthanol und 2-Phenyläthanol in guter Ausbeute, sowie Acetophenon in kleinen Mengen. Eine Untersuchung der Produkte, die aus Tris-Phenyläthylaluminium bei den Reaktionen mit Styrol isoliert wurden, ergab, daß bei 22–24% das Aluminium an den der Phenylgruppe benachbarten Kohlenstoff gebunden war. *W. Mark* (Frankfurt a. M.)

Dainton, F. S., P. H. Seaman, D. G. L. James u. *R. S. Eaton* (Dept. of Phys. Chem., The Univ., Leeds, Großbritannien). **Die Polymerisation von Acrylnitril in wäßrigen Lösungen.** (J. Polymer Sci. **34**, 209–228, 1959.)

Die Kinetik der Polymerisation von Acrylnitril in wäßriger Lösung, einmal mit *Fentons* Reagens, zum anderen mit verschiedenen Photosensibilisatoren gestartet, wurde in einem weiten Bereich verschiedener Bedingungen dilatometrisch untersucht. Bei Anwesenheit von Fe(III)-Ionen werden immer einige Polyacrylnitrilradikale nach einer bestimmten Reaktion, deren Geschwindigkeitskonstante mitgeteilt wird, zerstört. Durch Zusatz von Fluoridionen kann diese Reaktion unterdrückt werden. Wird $Fe^{3+}OH^-$ als Photosensibilisator für Licht der Wellenlänge 3130 Å angewandt, so liegt der Intensitätsexponent zwischen 1 und 0,5; er ist desto größer, je höher die Fe(III)-Konzentration ist. Die mit der Methode des rotierenden Sektors erhaltenen Werte für k_p und k_t werden angegeben. Aus Beobachtungen des kleinen photochemischen Nacheffektes, der Ausbildung des stationären Zustands und des Einflusses mechanischer Bewegung auf alle Reaktionsphasen wird geschlossen, daß die Geschwindigkeit teilweise auf die Polymerisation von Radikalen, die in Polymerteilen eingeschlossen sind, zurückzuführen ist. In mechanisch ungestörten Systemen ist die Zahl dieser Radikale während der Dauer des stationären Zustandes konstant. Durch den Nacheffekt verschwinden sie langsam, werden aber von Fe(III) nicht oxydiert.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Worrall, R. u. *S. H. Pinner* (Tube Investm. Res. Lab., Saffron Walden, Essex, Großbritannien). **Bestrahlungspolymerisation von Isobutylen und Methylmethacrylat in heterogener Phase.** (J. Polymer Sci. **24**, 229–242, 1959.)

Durch die Anwesenheit bestimmter anorganischer Verbindungen, vor allem Metalloxyden mit großer Oberfläche, wird die Geschwindigkeit der ionischen Polymerisation von Isobutylen, die bei niedrigen Temperaturen durch energiereiche Strahlung gestartet wird, beträchtlich erhöht. Die Erhöhung der Geschwindigkeit wird nicht von einer entsprechenden Zunahme des Molekulargewichts begleitet. Die Polymerisationsgeschwindigkeit von Methylmethacrylat bei Raumtemperatur unter dem Einfluß von energiereicher Elektronenstrahlung wird durch die Gegenwart von Polyäthylenpulver heraufgesetzt. Die Betrachtung des Mechanismus der Geschwindigkeitserhöhung unter verschiedenen Bedingungen führte zu der Annahme, daß die Zunahme der Geschwindigkeit im ersten Fall auf eine Geschwindigkeitserhöhung der Startreaktion, im zweiten Fall auf eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten der bimolekularen Abbruchreaktion zurückzuführen ist.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Furukuwa, J., T. Tsuruta, T. Fueno, R. Sakata u. *K. Ito* (Dept. of Ind. Chem., Kyoto Univ., Kyoto, Japan). **Über die katalytische Wirksamkeit von metallorganischen Verbindungen bei der Olefinpolymerisation. I. Diäthylcadmium und andere verwandte Verbindungen.** (Makromol. Chem. **30**, 109 bis 122, 1959.)

Diäthylcadmium löst in Gegenwart einiger Sauerstoffverbindungen die Vinylpolymerisation aus. Die Copolymerisation von Styrol und Methacrylsäuremethylester mit Diäthylcadmium liefert

Copolymere der gleichen Zusammensetzung wie im Fall einer typischen Radikalkettencopolymerisation. Dieses Ergebnis läßt erkennen, daß der Wachstumsverlauf bei der hier beschriebenen Polymerisation nach einem Radikalmechanismus abläuft.

Bei Zusatz von geeigneten Mengen von Benzochinon und Hydrochinon haben diese Stoffe eine beschleunigende Wirkung auf die Polymerisation. Ein möglicher Mechanismus für diese Wirkung wird aufgezeigt. Vergleichende Polymerisationsversuche mit den Äthylderivaten des Zinks, Aluminiums und Antimons zeigen, daß auch sie nach einem Radikalmechanismus verlaufen.

Schließlich wird, in Analogie zum *Ziegler*-Katalysator, das Verhalten eines Gemisches von Diäthylcadmium und Titantetrachlorid (im Molverhältnis 4:1) an verschiedenen Vinylpolymeren untersucht. *H. Wolf* (Frankfurt a. M.)

Horn, C. F. (Union Carbide Chem. Co., Res. Dept., South Charleston, W. Va., USA). **Über α,ω-Dicarboxyldisulfone und deren hochmolekulare, faserformende Polykondensationsprodukte.** (Makromol. Chem. **30**, 154–168, 1959.)

Zwei Gruppen von α,ω-Dicarboxyldisulfonen der allgemeinen Struktur

$$ROOC(CH_2)_xSO_2(CH_2)_xCOOR$$

(worin $x = 3$–5, $y = 2,4$–$6,10$, R = H oder CH_3)

$$ROOC(CH_2)_xSO_2CH_2C_6H_4CH_2SO_2(CH_2)_xCOOR$$

(worin $x = 3$–5, R = CH_3)

wurden hergestellt. Während alle (I) und (II) mit Glykolen zu hochmolekularen, faserformenden Polyestern polykondensiert wurden, gelangten nur die (I) mit Diaminen zur Polyamidherstellung, deren $x = 5$ und $y = 4$–$6,10$ waren.

Der Zusammenhang zwischen Struktur und Schmelzpunkt der Polymeren wurde unter besonderer Berücksichtigung der —SO_2-Gruppen studiert und Schmelzpunktsgesetzmäßigkeiten aufgestellt. Vergleiche mit Schmelzpunkten von strukturähnlichen Polymeren, die keine —SO_2-Gruppen enthalten, wurden durchgeführt. Der schmelzpunkterhöhende Effekt dieser Gruppen wird diskutiert, und es werden die ‚Zickzack'-Strukturformeln der Sulfonpolyamide angegeben.

Die Faserbildungseigenschaften und die Kaltverstreckbarkeit aller Polymeren wurden untersucht, zwölf Polymere wurden an einer Stabspinnapparatur versponnen und einige textile Eigenschaften (Verstreckung, Reißfestigkeit, Dehnung Schrinken, *Young*-Modulus) bestimmt.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Ringsdorf, H. u. *G. Greber* (Inst. f. makromol. Chem. d. Univ. Freiburg i. Br.). **Über reversibel vernetzte und verzweigte makromolekulare Verbindungen. 2. Darstellung und Polymerisation aldehyd- bzw. aminogruppenhaltiger Vinylverbindungen und ihrer Derivate.** (Makromol. Chem. **31**, 27–49, 1959.)

Es wurden durch Umsetzung von Acrylsäurechlorid, Methacrylsäurechlorid und Allylbromid mit dem Kaliumsalz des 4-Hydroxibenzaldehyds bzw. des 4-Aminophenols, dessen Aminogruppe zunächst als *Schiff*sche Base geschützt war, aldehyd- bzw. aminogruppenhaltige Vinyl- bzw. Allylverbindungen dargestellt und durch Derivate charakterisiert. Der unstabilisierte 4-Methacryloxybenzaldehyd polymerisiert bereits bei Zimmertemperatur. Als günstigstes Reinigungsverfahren erwies sich die chromatographische Adsorption der Verunreinigungen an Aluminiumoxyd.

Während der 4-Acryloxid- und der 4-Methacryloxid-benzaldehyd sehr polymerisationsfreudige Substanzen sind, konnten der Allyloxybenzaldehyd und sein Anilinderivat bisher weder radikalisch noch ionisch polymerisiert werden. Bei der radikalisch initiierten Polymerisation und Copolymerisation der aldehydgruppenhaltigen Monomeren wird die Aldehydgruppe in die Reaktion einbezogen. Die Polymerisate sind unlöslich, nur quellbar in einigen Lösungsmitteln und lassen sich auch durch Umsetzung mit Carboxylreagentien nicht in lösliche Derivate überführen. Lösliche polymere Aldehyde konnten durch Polymerisation der Monovinyl-*Schiff*schen Basen und anschließende saure Hydrolyse dieser Polymerisate dargestellt werden.

Aus den azomethingruppenhaltigen Monovinylverbindungen werden durch radikalisch initiierte Polymerisation gut lösliche Hochpolymere erhalten. Diese Polymerisate ergeben auch nach mehrmaligem Umfällen Lösungen, die ohne Rückstände filtrierbar, also unvernetzt sind, d. h. die Azomethinbindung ist unter diesen Versuchsbedingungen nicht zu einer radikalischen Kettenreaktion befähigt. In den Fällen, in denen bei der Polymerisation Monovinyl-*Schiff*scher Basen unlösliche Produkte entstehen, beruht diese Unlöslichkeit nicht auf Vernetzungen, sondern ist eine Substanzeigenschaft. *H. Wolf* (Frankfurt a. M.)

Ringsdorf, H. u. *G. Greber* (Inst. f. makromol. Chemie d. Univ. Freiburg i. Br.). **Über reversibel vernetzte und verzweigte makromolekulare Verbindungen. 3. Darstellung und Copolymerisation Divinyl-Schiffscher Basen mit Styrol.** (Makromol. Chem. **31**, 50–74, 1959.)

Es wurden eine Reihe Divinyl-*Schiff*scher Basen durch Umsetzung von aldehyd- bzw. aminogruppenhaltigen Vinylverbindungen miteinander bzw. mit Diaminen oder Dialdehyden entsprechend den folgenden Formeln hergestellt:

$$CH_2{=}CH{-}R{-}N{=}CH{-}R{-}CH{=}CH_2$$

$$CH_2{=}CH{-}R{-}N{=}CH{-}R'{-}CH{=}N{-}R{-}CH{=}CH_2$$

$$CH_2{=}CH{-}R{-}CH{=}N{-}R'{-}N{=}CH{-}R{-}CH{=}CH_2$$

Mit Ausnahme der Diallylätherderivate konnten alle Divinyl-*Schiff*schen Basen ohne Komplikationen polymerisiert und mit Styrol, 4-Chlorstyrol und Methacrylsäuremethylester unter Bildung vernetzter, unlöslicher Produkte copolymerisiert werden. Abhängig vom Umsatz entstehen hierbei verzweigte oder vernetzte Copolymerisate, in denen die Verzweigungs- bzw. Vernetzungsbrücken von –CH=N-Gruppen gebildet werden, da diese Gruppen unter den angewandten Bedingungen nicht in den Polymerisationsverlauf eingreifen. Die Verzweigungen werden durch Bestimmung der *Huggins*schen Konstante und durch Abnahme des Verhältnisses M_{visk}/M_{osm} nachgewiesen.

Die über Azomethinbrücken vernetzten Copolymerisate sind äußerst säureempfindlich. Sie werden durch verdünnte Säure quantitativ in ihre „primären Moleküle" (= Makromoleküle, die durch Spaltung aller Verzweigungs- und Vernetzungsstellen in verzweigten oder vernetzten Polymeren erhalten werden) gespalten. Die Spaltung ist reversibel, und eine erneute Verknüpfung der primären Moleküle mit Dialdehyden bzw. Diaminen ist möglich. *H. Wolf* (Frankfurt a. M.)

Schulz, G. V., G. Henrici-Olivé u. *S. Olivé* (Inst. f. physik. Chemie d. Univ. Mainz und Monsanto Research S. A., Zürich). **Über die Bestimmung des Abbruchmechanismus bei Radikalpolymerisationen mittels ^{14}C-markierten Initiatoren.** (Makromol. Chem. **31**, 88–92, 1959.)

Von verschiedenen Polymeren wird angenommen, daß der Kettenabbruch bei der radikalischen Polymerisation sowohl durch Kombination wie auch durch Disproportionierung möglich ist. Da Disproportionierung zu Molekülen mit einer, Kombinationen zu solchen mit zwei Initiator-Endgruppen führen, kann bei Anwendung von ^{14}C-markierten Initiatoren aus der Zahl der radioaktiven Endgruppen pro Molekül auf das Verhältnis der beiden Abbruchmechanismen geschlossen werden.

Es wurde ein Verfahren entwickelt, die Endgruppenzahl an Polymer-Fraktionen (mit jeweils konstanter Radioaktivität) aus dem Zahlenmittel des Polymerisationsgrades zu bestimmen, wobei das Zahlenmittel an Hand osmotischer Messungen bestimmt wird.

Es werden Gleichungen angegeben, die die Endgruppenzahl einer scharfen Fraktion mit dem Polymerisationsgrad P direkt auf das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der beiden Abbruchsreaktionen, $\delta \equiv k_{dis}/k_{comb}$, beziehen. Außerdem ist die Endgruppenzahl in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad für verschiedene Werte von δ graphisch dargestellt.

Aus der Temperaturabhängigkeit der δ-Werte ergibt sich die Differenz zwischen den Aktivierungsenergien der beiden Abbruchsreaktionen:

$$E_{dis} - E_{comb} = 6\text{–}7 \text{ kcal/Mol.}$$

Durch Kombination dieses Ergebnisses mit dem Mittelwert zwischen den Aktivierungsenergien der beiden Abbruchsreaktionen nach *Matheson* ergeben sich die Aktivierungsenergien der beiden Reaktionen für Polymethylmethacrylat zu $E_{comb} = 2{,}5$ kcal./Mol und $E_{dis} = 8{,}6$ kcal/Mol. Diese Werte werden jedoch mit Vorbehalt angegeben.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Wiloth, F. (Forschungsinst. der ‚Vereinigten Glanzstoff-Fabriken AG.', Werk Obernburg/Main). **Über den Mechanismus und die Kinetik der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser. 14. Über die Werte der Lactamumsatz-Reaktionskonstanten.** (Makromol. Chem. **30**, 189–196, 1959.)

Mittels eines Vergleichs experimenteller Daten mit theoretisch berechneten Lactamumsatzkurven wird gezeigt, daß bei den bisher bekannten Reaktionen der Caprolactam-Polymerisation (1. Ringöffnung des Lactams durch Hydrolyse; 2. Polykondensation von Endgruppen zu Kettenamidgruppen; 3. Polyaddition von monomerem Lactam an Endgruppen) keine befriedigende Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie erreicht werden kann.

Eine befriedigende Beschreibung der Caprolactam-Polymerisation in dem vom Verfasser untersuchten Bereich des Wassergehaltes (0,01 bis 0,08 Mol H_2O pro Mol Lactam) konnte durch die Hinzunahme einer weiteren Reaktion erreicht werden, die sich als Addition von Lactam an eine intramolekulare Salzform der ε-Aminocapronsäure interpretieren läßt.

Während bei höheren Wassergehalten (etwa 0,05 Mol Lactam) der Einfluß dieser Reaktion durch die Wahl eines hohen Wertes für die Konstante des Lactamanbaues an Endgruppen innerhalb der Meßfehlergrenzen miterfaßt werden kann, ist dies für kleine Wassergehalte (unter 0,04 Mol) nicht mehr möglich. Wird die fragliche Reaktion berücksichtigt, so läßt sich bei einem relativ kleinen Wert der Lactamanbaukonstanten für alle Wassergehalte eine befriedigende Darstellung der Meßergebnisse erhalten. Die in einer früheren Mitteilung gebrachte Nachprüfung der Vorstellungen über die Caprolactam-Polymerisation wird in einigen Punkten ergänzt.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Vrancken, A. u. *C. Smets* (Lab. de Chimie Makromol., Univ. Louvain, Belgien). **Die Polymerisation und Copolymerisation von Vinylbenzoat.** (Makromol. Chem. **30**, 197–211, 1959.)

Der kinetische Verlauf der Polymerisation von sehr sorgfältig gereinigtem Monomeren ist normal: Die Geschwindigkeit ist proportional der Quadratwurzel aus der Radikalbildner (= Initiator)-Konzentration sowohl in Gegenwart wie in Abwesenheit von Lösungsmittel (Isopropylbenzoat und Benzol). Die Polymerisation ist eine Reaktion 1. Ordnung in bezug auf die Monomer-Konzentration, wenigstens in verdünnter Lösung.

Die Konstanten der Kettenübertragung mit Monomeren und mit Lösungsmitteln wurden bestimmt. Weiter wurde die kinetische Kettenlänge, d. h. die Zahl der von einem Anfangsradikal verbrauchten Monomermoleküle, berechnet.

Polyvinylbenzoat weist Verzweigungen auf, die mittels ^{14}C-indiziertem Radikalbildner nachgewiesen wurden. Die Verzweigungen nehmen mit dem Ausmaß der Umsetzung zu. – An Hand der Copolymerisation mit Vinylacetat und N-Vinylpyrrolidon wurden die Reaktivität und die Polarität der Doppelbindung des Vinylbenzoats bestimmt.

Bei der Reinigung des Vinylbenzoats traten einige seltsame Effekte in den Infrarotspektren dieses Monomeren auf, die mit den Effekten ähnlicher Vergleichssubstanzen verglichen wurden.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Prins, W. u. *J. J. Hermans* (Cellulose Res. Inst., State Univ. Coll. of Forestry, Syracuse, N. Y. USA). **Theorie der Diffusion durch metallbeschichtete Polymerenfolien.** (J. Physic. Chem. **63**, 716–719, 1959.)

Um die Diffusion von Gasen und Dämpfen durch Kunststoffolien auszuschließen, werden die Folien häufig mit Metallfolien beschichtet oder es wird eine Metallschicht aufgedampft. Versuche haben aber ergeben, daß auch dann noch häufig eine beträchtliche Durchlässigkeit vorliegt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Metallschicht inhomogen ist und Löcher hat. Es wird eine Diffusionsgleichung abgeleitet, die die Annahme macht, daß in einem cm² der Metalloberfläche sich n Löcher mit dem Radius r befinden.

$$F = D\left(\frac{a-b}{s}\right) \cdot K\left(1 + \frac{1{,}18\, s}{r}\right).$$

F ist die Stoffübergangszahl, D ist der Diffusionskoeffizient, $a - b$ ist der Konzentrationsgradient in der Folie der Dicke s und $K = \pi r^2 \cdot n$, also der Anteil der freien Oberfläche.

Diese theoretisch abgeleitete Gleichung wird experimentell gut bestätigt an einem analogen Leit-

fähigkeitssystem, bei dem die Stromdichte zwischen zwei Elektroden gemessen wird, von denen die eine mit einem Nichtleiter überzogen ist, der eine bekannte Anzahl von Löchern mit bekanntem Durchmesser hat. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Belloni, J., H. Haissinsky u. *H. N. Salame* (Lab. Curie, Paris, Frankreich). **Über die Adsorption von einigen Spaltprodukten an verschiedenen Oberflächen.** (J. Physic. Chem. **63**, 881–887, 1959.)

Der Mechanismus ist von der Natur des Adsorbers und vom absorbierten Ion abhängig. Die Adsorption von Promethium, markiertem Cer und Ruthenium aus wäßrigen, sauren Lösungen wurde diskutiert. Die adsorbierten Mengen waren vom p_H abhängig und gingen in fast allen Fällen durch ein Maximum. Die Lanthaniden befolgen die *Langmuir*-Isotherme, während die Adsorption von Ruthenium das Gesetz von *Henry* befolgt. Bei der Adsorption von Lanthaniden wurde keine Temperaturabhängigkeit beobachtet, dagegen nimmt die Adsorption von Ruthenium mit der Temperatur zu und ist irreversibel. Die Adsorption von Cer und Promethium ist reversibel. Als Mechanismus wird die Möglichkeit diskutiert, daß für die Lanthaniden die elektrostatische Anziehung einer primär adsorbierten Anionenschicht die Adsorption an Platin ermöglicht, während die p_H-Abhängigkeit durch konkurrierende Adsorption von H-Ionen erklärt wird. Nach dem Maximum scheinen Radikalkolloide vorzuliegen. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Fahrenfort, J. u. *H. F. Hazebroek* (Koninklijke Shell Laboratorium, Amsterdam, Niederlande). **Infrarotuntersuchung von Adsorption und Zersetzung von Ameisensäure mit Nickel-Kieselsäure-Katalysatoren.** (Z. physik. Chem. 20 F., **20**, 105–110, 1959.)

Die Infrarottechnik wurde eingesetzt, um die Zersetzungsreaktion von Ameisensäure an einem Ni/SiO_2-Katalysator zu studieren. Das Spektrum weist auf die Bildung eines Carboxylations an der Metalloberfläche bei der Adsorption hin. Auch mit Hilfe der Spektroskopie konnte die Bildung und Zersetzung des Carboxylats verfolgt werden. Es wurde gezeigt, daß das Formiat eine Zwischenstufe in der katalytischen Zersetzung von Ameisensäure ist. An der Oberfläche des SiO_2 wird diese teilweise als Wasser und als Kohlenoxid adsorbiert. Nach Untersuchungen bei konstanten Zustandsbedingungen verläuft die Zersetzung von einer formiatbedeckten Metalloberfläche aus und erklärt somit die Beobachtung der Gesamtreaktion als eine Reaktion nullter Ordnung.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Jarvis, N. L. und *W. A. Zisman* (U.S. Naval Res. Lab., Washington 25, D. C., USA). **Oberflächenaktivität fluorierter organischer Verbindungen an Grenzflächen Flüssigkeit-Luft. I. Oberflächenspannung, Parachor und Spreitbarkeit.** (J. Physic. Chem. **63**, 727–734, 1959.)

An einer größeren Zahl von flüssigen organischen Fluorverbindungen wurde die Oberflächenspannung gemessen; außerdem wurde die Spreitfähigkeit dieser Verbindungen auf mehreren nicht fluorierten organischen Flüssigkeiten als Substrat beobachtet. Die untersuchten Fluorverbindungen umfaßten Ester, deren Säure- oder Alkoholkomponente eine fluorierte Kohlenstoffkette enthielt, weiterhin fluorierte organische Siliziumverbindungen, Perfluoralkane sowie eine Reihe verschiedenartiger anderer organischer Fluorverbindungen. Ausgeprägte Spreitbarkeit und Bildung stabiler Filme sind vor allem bei solchen Verbindungen zu verzeichnen, die eine organophile und eine organophobe Gruppe im Molekül enthalten. Dabei ist eine Kohlenwasserstoffkette als organophil und eine Fluorkohlenstoffkette als organophob zu betrachten. Eine Carboxylgruppe ist auf unpolaren Substraten organophob, verhält sich aber auf polaren Substraten unter Umständen organophil. Allgemein ist die Spreitfähigkeit um so größer, je mehr die Oberflächenspannung des Substrates die der fluorierten Verbindung übersteigt. Für den Atomparachor des Fluors ergibt sich ein Durchschnittswert von 22,5. Zum Schluß werden einige allgemeine Regeln über die Fähigkeit einer Verbindung, die Oberflächenspannung einer organischen Flüssigkeit herabzusetzen, angegeben.

H. Lange (Düsseldorf)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Slough, W. (Nat. Chem. Lab., Teddington, Middlesex, Großbritannien). **Bindung durch Ladungsübergang in Molekülen, die in polymeren Strukturen kombiniert sind. 2. Teil. Der Einfluß einer Wechselwirkung durch Ladungsübergang auf die Anionen-Austauscheigenschaften von Harzen und Membranen.** (Trans. Faraday Soc. **55**, 1036 bis 1041, 1959.)

In dem unmittelbar vorausgehenden Teil 1 hatte derselbe Autor durch UV-Absorptionsmessungen gezeigt, daß zwischen Halogenionen und den heterozyklischen Ringen von Polymeren wie z. B. Poly-2-vinylpyridin eine Wechselwirkung durch Ladungsübergang stattfindet, deren Stärke in der Reihenfolge $Cl^- < Br^- < J^-$ zunimmt. In Übereinstimmung hiermit wurde in der vorliegenden Arbeit festgestellt, daß Ionenaustauschharze aus derartigen Polymeren für J^- eine größere Affinität haben als für Cl^-. Im Gegensatz dazu zeigen Harze, die zwar sonst ähnliche Eigenschaften haben, aber keine aromatischen Gruppen enthalten, gegenüber J^- und Cl^- ungefähr die gleiche Affinität. Analoge Erscheinungen treten bei der Elektrodialyse von KCl-KJ-Mischlösungen durch Membranen aus ähnlichen Polymeren auf. Bei Polymeren, die eine Wechselwirkung durch Ladungsübergang gegenüber Halogenionen aufweisen, ist der Transport des J^- vor dem des Cl^- bevorzugt. Bei Membranen aus Polymeren ohne Wechselwirkung durch Ladungsübergang ist keine derartige Selektivität zu beobachten.

H. Lange (Düsseldorf)

Parsons, R. (Dept. of Phys. and Inorg. Chem., Univ. Bristol, Großbritannien). **Beziehung zwischen der Kapazität der Doppelschicht an einer Elektrode und der Adsorption oberflächenaktiver Stoffe.** (Trans. Faraday Soc. **55**, 999–1006, 1959).

Die Voraussetzungen, unter denen man Adsorptionsisothermen grenzflächenaktiver Stoffe an der Grenzfläche Metall/Lösung aus Messungen der Kapazität der elektrischen Doppelschicht erhalten kann, werden theoretisch untersucht. Eine einfache Auswertung ist nur bei bestimmten Formen der Adsorptionsisothermen möglich, wobei noch vorausgesetzt werden muß, daß der Einfluß des elektrischen Grenzflächenpotentials auf die Adsorption sich ausschließlich in einer Änderung der

freien Standardenergie der Adsorption auswirkt. Wo diese Voraussetzung nicht erfüllt ist, führt nur eine wesentlich kompliziertere Berechnung zum Ziel. *H. Lange* (Düsseldorf)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Zavorochina, N. A., V. G. Benkovskij (Inst. f. Petroleumforsch. der Akad. der Wissensch. der Kasachischen SSR, Gur'ev, Rußland. **Über den Mechanismus der Stabilisierung von Tonerdesuspensionen durch Algen-Extrakt.** (Kolloidnyj Žurnal **20**, 436–443, 1958.)

Bei der Herstellung von Tonerdesuspensionen, die als Bohrflüssigkeit für die Erdölbohrung Verwendung finden sollen, macht sich der Elektrolytgehalt der Tone und des benutzten Wassers stets sehr störend bemerkbar, indem er Ausflockung des Tons bewirkt. Den Bohrflüssigkeiten müssen daher als Schutzkolloide wirkende Substanzen beigegeben werden; gewöhnlich werden hierfür Stärke oder Stärkeprodukte, Humussubstanzen aus Braunkohle, Ablaugen der Papierindustrie etc. verwendet. Neuerdings jedoch kommt in Frankreich und in der UdSSR für diesen Zweck ein Algen-Extrakt in Gebrauch, der im wesentlichen aus Na-Alginat und Fucoidin besteht (letzteres ist wahrscheinlich ein polymerer Schwefelsäureester eines Kohlehydrats). Für die Untersuchungen wurden Lösungen dieser Substanzen (isoliert aus Fucus vesiculosus) sowie Gemische derselben verwendet, in der Absicht, zu ermitteln, welche der beiden Substanzen die Schutzkolloid-Funktion ausübt.

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

1. Fucoidin wird etwa 3mal stärker adsorbiert als Na-Alginat.

2. Natürlicher Ton adsorbiert Fucoidin sehr viel stärker als dialysierter Ton.

3. Ein Lösungsmitteleinfluß auf die Adsorption von Fucoidin und Na-Alginat an Ton besteht praktisch nicht.

4. Bei Anwesenheit von Elektrolyten wird folgendes Verhalten beobachtet: $MgCl_2$ bewirkt zunächst Zunahme, in höheren Konzentrationen Abnahme der Adsorption von Fucoidin und Na-Alginat.

Ebenso geht bei Gegenwart von NaCl die in Abhängigkeit von der Elektrolytkonz. aufgetragene Kurve der Adsorption von Fucoidin durch ein Maximum, wohingegen die Adsorption von Na-Alginat monoton zunimmt.

Die Wirkung des Algen-Extraktes als Schutzkolloid für die Tonerdesuspensionen hat offenbar ihre Ursache in der Bildung von Oberflächenschutzfilmen, hauptsächlich auf Grund der Adsorption von Fucoidin. Es wird vermutet, daß das in den Algenextrakten vorhandene Na-Alginat die Koagulation des Fucoidins durch NaCl verhindert.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

b) Emulsionen

Lloyd, N. E. (G. M. Moffett Res. Lab., Corn Products Co., Argo, Ill., USA). **Die Bestimmung des Oberflächenquerschnittsdurchmessers der Teilchen in farbigen Emulsionen durch Reflexionsmessungen. Die Anwendung für die Untersuchung der Emulsionsstabilität.** (J. Colloid Sci. **14**, 441–451, 1959.)

Emulsionen vom Öl-in-Wasser-Typus, die durch verschiedene Stoffe (z. B. Stärke, wasserlöslichen Gummi, oberflächenaktive Substanzen usw.) stabilisiert worden waren, wurden mit Scarlet B gefärbt, und dann wurde die Reflexion mittels eines *Beckman*schen Spektrophotometers bei 450 mμ gemessen. Es wurde festgestellt, daß zwischen der Reflexion R und dem Oberflächenquerschnittsdurchmesser D die Beziehung $R = c/D^k$ besteht, wobei die Konstanten c und k für jede Emulsion charakteristisch sind. Diese Beziehung ist unabhängig von der Teilchengrößenverteilung und der Wellenlänge. Die Methode kann für die Bestimmung der Stabilität der Emulsionen, sowie für die Verfolgung der Coalescenzgeschwindigkeit angewandt werden. Durch diese Methode wurden experimentelle Beispiele der von der Zeit abhängigen Teilchengrößenänderung von Paraffinöl in wäßrigen Emulsionen für verschiedene Stabilisationssubstanzen erhalten und graphisch dargestellt.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA).

Wachtel, R. E. und *V. K. La Mer* (Columbia Univ. New York 27, N. Y., USA). **Die Herstellung monodisperser Emulsionen.** (J. Physic. Chem. **63**, 768, 1959.)

Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man mit einem geeigneten Generator ein monodisperses Aerosol erzeugt, dieses in einer Sprühentladung elektrisch auflädt und in reines oder einen Emulgator enthaltendes, geerdetes Wasser einbläst. *H. Lange* (Düsseldorf)

c) Aerosole und Schäume

Južnyj, Z. M., (Station des All-Unions-Instituts für Pflanzenschutz, Moskau, Rußland.) **Über die mikroskopische Bestimmung der Tröpfchengröße von Ölnebeln.** (Kolloidnyj Žurnal **20**, 507/10, 1958.)

Für die mikroskop. Best. der Größe von Öltröpfchen in Ölnebeln werden mit Überzügen versehene Objektträger verwendet, auf denen die aufgefangenen Tröpfchen die Form von Linsen annehmen und so ausgemessen werden können. Anstelle des bisher häufig benutzten basischen Zn- oder Pb-Stearats wird für die Herstellung der Überzüge die Verwendung von Dimethyldichlorsilan in 10%iger benzolischer oder Ligroin-Lsg. empfohlen, aus dem sich bei Berührung mit der stets etwas Wasser enthaltenden Glasoberfläche ein sehr gleichmäßiger Silicon-Film bildet. Der für die Umrechnung von Linsen- auf Kugeldurchmesser der Öltröpfchen benötigte Kontaktwinkel zwischen Öl und Silicon-Oberfläche wurde für mehrere Sorten von Industrie-Ölen bestimmt.

Die mit der empfohlenen Deckschicht versehenen Objektträger eignen sich auch für die Größenbestimmung von Wassertröpfchen, da die Schicht auch hydrophob ist.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Boffey, B. J., R. Collison und *A. S. C. Lawrence* (Univ. Sheffield, Großbritannien). **Die Löslichkeit organischer Substanzen in wäßrigen Seifenlösungen. 8. Die Systeme Natriumdodecylsulfat—Wasser—Capronsäure sowie Cetyltrimethylammoniumbromid—Wasser—Capronsäure.** (Trans. Farad. Soc. **55**, 654 bis 661, 1959.)

Es wurden vollständige Phasendiagramme für die beiden in der Überschrift genannten Dreistoffsysteme ausgearbeitet, für das erstere bei 25°, das letztere bei 27,5°. Struktur und Eigenschaften der ternären flüssig-kristallinen Phase werden eingehend diskutiert. *H. Lange* (Düsseldorf)

Collison, R. und *A. S. C. Lawrence* (Univ. Sheffield, Großbritannien). **Die Löslichkeit organischer Substanzen in wäßrigen Seifenlösungen. 9. Das System Natriumdodecylsulfat—Wasser—n-Oktylamin.** (Trans. Faraday Soc. **55**, 662–666, 1959.)

Das Phasendiagramm des hier untersuchten Dreistoffsystems bei 25° unterscheidet sich in charakteristischer Weise von den beiden im Teil 8 (s. vorst. Ref.) beschriebenen Systemen. Die Unterschiede beruhen darauf, daß *n*-Octylamin und Wasser allein schon eine flüssig-kristalline Phase bilden.

H. Lange (Düsseldorf)

Botré, C., V. L. Crescenzi und *A. Mele* (Laboratorio Ricerche sulla Struttura e l'Attivitá die Composti chimici, Instituto di Chimica Farmaceutica, Universitá, Rom, Italien). **Eine Untersuchung über die Mizellenbildung in Kolloidelektrolytlösungen.** (J. Physic. Chem. **63**, 650–653, 1959.)

An wäßrigen Lösungen von Natriumlaurat, Natriumlaurylsulfat und Laurylamin-hydrochlorid wurde die Aktivität der Gegenionen mit Hilfe von Membranelektroden gemessen. Werden die Aktivitätskoeffizienten γ gegen die Konzentration aufgetragen, erhält man für jedes der untersuchten Paraffinkettensalze einen Knick bei einer Konzentration, welche mit der aus der Leitfähigkeit ermittelten kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) übereinstimmt. Aus der Konzentrationsabhängigkeit von γ oberhalb der cmc kann der Dissoziationsgrad der Mizellen berechnet werden. Dabei zeigt sich, daß der größte Teil der Gegenionen an die Mizellen gebunden ist. Ferner wird gezeigt, daß man eine für die Dissoziation von Polyelektrolyten entwickelte Theorie auch auf die Mizellen anwenden kann. *H. Lange* (Düsseldorf)

Palit, S. R., V. A. Moghe und *B. Biswas* (Indian Assoc. for the Cultivation of Sci., Calcutta 32, Indien . **Solubilisation von Wasser durch kationaktive Detergentien.** (Trans. Faraday Soc. **55**, 463–476, 1959.)

Nach einer von *Winsor* (Trans. Faraday Soc. **44**, 376, 451, 1948) aufgestellten Theorie hat die Solubilisation von Wasser durch amphiphile Stoffe in organischen Lösungsmitteln ein Maximum, wenn das Verhältnis R der Affinitäten des amphiphilen Stoffes zum Lösungsmittel und zum Wasser in der Nähe von 1 liegt. Bei $R \ll 1$ entstehen Öl-in-Wasser (O/W)-Emulsionen, bei $R \gg 1$ Wasser-in-Öl (W/O)-Emulsionen. Die Gültigkeit dieser Theorie wird durch Beobachtungen an zwei homologen Reihen von langkettigen quartären Ammoniumsalzen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln demonstriert. Auch die Beobachtung, daß die Solubilisation in Mischungen zweier Lösungsmittel, von denen das eine mit einem gegebenen kationaktiven Stoff eine O/W-, das andere eine W/O-Emulsion bildet, in einem bestimmten Mischungsbereich enorm ansteigt, steht mit der Theorie in Einklang. Die bei der Solubilisation auftretenden Phasenübergänge werden beschrieben, wobei vor allem die flüssig-kristallinen Phasen berücksichtigt werden. Für das Dreistoffsystem Lauryldimethyl-ammoniumbromid-Chlorbenzol-Wasser wird ein vollständiges Phasendiagramm angegeben.

H. Lange (Düsseldorf)

Shinoda, K., T. Yamanaka und *K. Kinoshita* (Dept. of Chem., Faculty of Engineering, Yokohama Nat. Univ., Minamiku, Yokohama, Japan). **Oberflächenchemische Eigenschaften in wäßrigen Lösungen nichtionogener oberflächenaktiver Stoffe: Octylglycoläther, α-Octylglycerinäther und Octylglukosid.** (J. Physic. Chem. **63**, 648–650, 1959.)

Oberflächenspannung, Schaumvermögen und Schaumstabilität wäßriger Lösungen der genannten Verbindungen wurden in Abhängigkeit von der Konzentration bestimmt. Aus den Knicken in den Oberflächenspannungskurven ergeben sich die kritischen Mizellbildungskonzentrationen (cmc). Die cmc-Werte sind 10 bis 40mal kleiner als bei ionogenen Verbindungen mit gleicher hydrophober Gruppe. Hierin äußert sich das Fehlen der in den Mizellen ionogener Verbindungen vorhandenen elektrischen Abstoßungsenergie. Die Oberflächenaktivität der nichtionogenen Octylverbindungen ist ungefähr so groß wie bei ionogenen Dodecylverbindungen. Der cmc-Wert für Octylglukosid ist etwa 100mal größer als für einen Dodecylpolyglycoläther mit etwa gleich großer hydrophiler Gruppe. Daraus ergibt sich für die Energie, die zur Überführung einer CH_2-Gruppe aus einem Kohlenwasserstoffmedium in Wasser notwendig ist, etwa 1,15 kT. Schaumvermögen und -stabilität nehmen mit steigender Größe der hydrophilen Gruppe deutlich zu. Daraus ist zu schließen, daß die Schaumeigenschaften von dem Verhältnis zwischen hydrophober und hydrophiler Gruppe abhängen.

H. Lange (Düsseldorf)

White, P. und *G. C. Benson* (Div. of Pure Chem., Nat. Res. Council, Ottawa, Canada). **Die Temperaturabhängigkeit der Mizellbildungswärme von Kaliumoctanoat in wäßrigen Lösungen.** (Trans. Faraday Soc. **55**, 1025–1029, 1959.)

Aus Leitfähigkeits-Konzentrationskurven von Kaliumoctanoat in KOH-haltigen Lösungen wurde die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) bei einer Reihe von Temperaturen im Bereich von 15° bis 55° bestimmt. Aus den erhaltenen Daten wurde die Mizellbildungswärme ΔH_M nach der Gleichung $\Delta H_M = -RT^2\, d \ln (\text{cmc})/dT$ ermittelt. Die so berechneten ΔH_M sind bei tieferen Temperaturen positiv, nehmen mit steigender Temperatur ab und wechseln zwischen 40° und 45° das Vorzeichen. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu Werten von ΔH_M, die durch Messungen der Verdünnungswärme erhalten wurden. Hierbei wurden nämlich auch bei 50° positive ΔH_M beobachtet. Die Diskrepanz wird damit erklärt, daß die oben angegebene Gleichung die Grenzflächenenergie zwischen der Mizelle und dem umgebenden Medium nicht berücksichtigt.

H. Lange (Düsseldorf)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlenhydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Dawson, I. M. u. *D. H. Watson* (Dept. of Chem., Univ., Glasgow, Großbritannien). **Elektronenmikroskopische Untersuchung der Struktur von kristalliner Ribonuclease.** (J. Mol. Biol. **1**, 30–36, 1959.)

Die Oberflächenstruktur von Kristallen der monoklinen Form II von niedrigmolekularer Protein-Ribonuclease wurde im Elektronenmikroskop an durch Uran- und Palladium-Aufdampfung erhaltenen Matrizen der Präparate untersucht. Die Ergebnisse der Auswertung der Aufnahmen werden diskutiert und mit den sich aus den bekannten röntgenographischen Untersuchungen ergebenden Strukturmodellen verglichen.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Munk, P., B. Sedláček u. *Š. Štokrová* (Physik.-chem. Abtl., Chem. Inst., Tschechoslow. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Über Interaktionen von Eiweißstoffen. 13. Wärmedenaturierung menschlichen Serumalbumins in NaCl-Lösungen.** (Coll Czech.-Slov. Chem. Commun. **24**, 2247–2265, 1959.)

Der Verlauf der Teilchenaggregation bei der Wärmedenaturierung von Human-Serumalbumin, sowie die Eigenschaften der entstandenen Aggregate wurden untersucht. Durch Viskositäts- und Lichtstreuungsmessungen wurden Größe, Gestalt und Molekulargewicht der entstandenen Teilchen bestimmt. Aus der Zeitabhängigkeit dieser Daten wurde auf Mechanismus und Kinetik der Wärmedenaturierung und der damit verbundenen Aggregation der Teilchen geschlossen. Dabei ergab sich ziemliche Übereinstimmung zwischen dem nach der Eliminationsmethode aus einer Reihe möglicher Modelle abgeleiteten Modell für das System und dem aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen sich ergebenden. Es müßten demnach zwei Aggregationstypen vorliegen: 1. die Albuminmoleküle bilden niedere kettenförmige Aggregate aus 2 bis 10 Molekülen; 2. die Albuminmoleküle, gegebenenfalls die niederen Aggregate, verbinden sich nach vorhergehender Aktivierung zu Großmolekülen. Die Gestalt der großen Aggregate dürfte äußerst unregelmäßig sein, läßt sich jedoch modellmäßig durch ein gestrecktes Ellipsoid mit einem Achsenverhältnis von 5 bis 10 beschreiben. Solche Gebilde sind nicht kompakt, sondern vom Lösungsmittel derart durchsetzt, daß das Gesamtvolumen der Aggregate 2- bis 10mal größer ist, als dem Volumen des in ihnen enthaltenen Albumins entsprechen würde. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Přistoupil, T. I. (Inst. f. Hämatol. u. Bluttransfusion, Praha, ČSR). **Beitrag zur Untersuchung der Beschaffenheit der Oberflächenfilme von Eiweißstoffen.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **24**, 3260–3265, 1959.)

Eine einfache Methode zur Verfolgung der Bildung von Oberflächengelen bei monomolekularen Proteinfilmen wurde entwickelt. Diese wurde zur Untersuchung von durch Ausbreitung von nativem und modifiziertem Rinderserum und von Serumalbumin gebildeten Filmen untersucht. Es wurden die Oberflächendrucke gemessen, bei denen in Abhängigkeit von der Vorbehandlung des Proteins, des p_H-Wertes des Substrats und Anwesenheit von peptidartigen Stoffen die Bildung des Oberflächengels eintritt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Fahey, J. L. u. *A. B. Horbett* (Metabolism Service, General Med. Branch, Natl. Cancer Inst., Natl. Insts. of Health, Public Health Service, Dept. of Health Education and Welfare, Bethesda, Md., USA). **Fraktionierung von menschlichem γ-Globulin an Anionenaustauscher-Cellulose-Säulen.** (J. Biol. Chem. **234**, 2645–2651, 1959.)

An einem elektrophoretisch gewonnenen normalen γ-Globulinpräparat wurde Fraktionierung mittels Anionenaustauscher-Diäthylaminoäthyl-Cellulose-Chromatographie durchgeführt. Insgesamt erhielt man auf diesem Weg fünf Fraktionen, die im einzelnen analysiert wurden.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Green, D. W. (*Davy-Faraday*-Res. Lab., The Royal Inst., London, Großbritannien). u. *R. Aschaffenburg.* **Die zweifache Symmetrie des β-Lactoglobulin-Moleküls in Kristallen.** (J. Mol. Biol. **1**, 54–64, 1959.)

Beschrieben werden zunächst die Herstellung eines Cd-Derivates des β-Lactoglobulins B und eines para-Chloromercuribenzoat-Derivates des β-Lactoglobulins A. Die vorläufige Analyse der Röntgenstrahlen-Beugungsdiagramme dieser Präparate zeigt, daß in jedem Falle das Molekül vom Molekulargewicht 35000 aus zwei einander ähnlichen Untereinheiten zusammengesetzt ist. Die Packung in den Kristallen wird anhand eines einfachen Modells beschrieben. Nach letzterem besteht das Molekül aus zwei Kugeln von je 35 Å Durchmesser, die miteinander in Kontakt stehen und zwischen denen eine zweifache Symmetrieachse verläuft. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Luzzati, V. u. *A. Nicolaieff* (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Untersuchung der Gele von Desoxyribonucleinsäure und von Nucleoproteinen mittels Röntgenstrahlen-Kleinwinkelstreuung.** (J. Mol. Biol. **1**, 127–133, 1959.)

Unorientierte wäßrige Gele von Desoxyribonucleinsäure (DNS), Nucleoprotamin (DNP) und Nucleohiston (DNH) wurden in Abhängigkeit von der Konzentration der Trockensubstanz und des Elektrolytgehaltes mittels der Methode der Röntgenstrahlen-Kleinwinkelstreuung untersucht. Die Phasendiagramme dieser Systeme wurden aufgenommen, ferner wurden nichtfixierte Zellkerne mit Gehalt an DNP und DNH ebenfalls betrachtet. Mittels der angewandten Methode war es möglich, die Organisation der Teilchen über weite Bereiche zu verfolgen, wobei Konzentrationen und Ionenstärken, wie sie im physiologischen Bereich auftreten, vorliegen konnten.

Das System DNS-Wasser enthält bei DNS-Gehalten zwischen 5 und 50% (Gew.-Einheiten DNS je Gew.-Einheit Gel) nur eine Phase; offensichtlich besteht diese aus starren Stäbchen, die zu einer hexagonalen Struktur gepackt sind und durch Wasser aufquellen. Die ermittelte Masse je Längeneinheit der Stäbchen entspricht ziemlich gut dem *Crick-Watson*-Modell der DNS.

Ganz verschieden ist jedoch das Verhalten des Systems DNP-Wasser. Dieses System enthält bei sämtlichen Konzentrationen zwischen 5 und 50% zwei Phasen, nämlich die gesättigte Lösung und eine parakristalline Phase. Bei höheren Konzentrationen tritt wiederum nur die parakristalline Phase auf.

Im System DNH-Wasser liegen verschiedene Phasen vor. Bei sehr geringen Konzentrationen tritt nur die Lösung von DNH in Wasser auf. Bei höheren Konzentrationen (etwa 30%) ist eine mit ω bezeichnete Phase zu beobachten, deren charakteristisches Beugungsdiagramm drei Banden zeigt. Bei einer Konzentration von 50% tritt die sogenannte ψ-Phase auf, deren Röntgenstrahlen-Diagramm nur eine einzige Bande enthält. Bei noch höheren Konzentrationen (ungefähr 80%) ist eine 4. Phase zu beobachten (Phase χ), die zwei ziemlich scharfe Banden liefert. Jede dieser Phasen existiert nur über ein kleines Konzentrationsintervall. Innerhalb von diesem ändern sich die Diagramme jeweils nur sehr schwach mit der Konzentration. Bei den Konzentrationen, die zwischen zwei Phasen liegen, zeigen die Diagramme die Charakteristiken für beide Phasen nebeneinander. Vergleichsuntersuchungen mit Zellkernen von Geflügel-Erythrozyten ergaben, daß die Struktur des DNH im Zellkern derjenigen der Phase ω entsprechen muß.

Das Verhalten der Systeme DNP-Wasser und DNH-Wasser läßt vermuten, daß einige DNS-Mo-

lekeln durch basische Proteine miteinander verknüpft sind und somit einen dreidimensionalen Komplex bilden, der nur im begrenzten Umfange durch Wasser quellen kann. Im Gegensatz dazu kann DNS bei Abwesenheit von basischen Proteinen unbegrenzt quellen.

Die Struktur der parakristallinen Phase des DNP ist sehr kompakt und stark organisiert; sie enthält nur 35% Wasser. Im Gegensatz dazu ist die ω-Phase des DNH nur schwach organisiert; ihr Wassergehalt beträgt über 60%. In diesem Falle liegt nur eine Organisation über weite Bezirke vor. Die Differenz zwischen DNP und DNH läßt sich durch die verschiedenen biologischen Aufgaben dieser Substanzen erklären.

Das Röntgendiagramm der ω-Phase des DNH entspricht demjenigen einer Lamellenstruktur mit einer Periode von 110 Å. Diese Lamellenstruktur ergibt sich auch aus einigen elektronenmikroskopischen Aufnahmen, doch erscheinen hier weitere Strukturbestätigungen notwendig.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sanders, B. E., O. P. Miller u. *M. N. Richard* (*Merck* Inst. for Therapeutic Res., West Point, Pa., USA). **Gewinnung von Ceruloplasmin.** (Arch. Biochem. Biophys. **84**, 60–62, 1959.)

Ceruloplasmin läßt sich aus den *Cohn*-Fraktionen IV-1 oder IV-1,4 mit 0,06 bis 0,1-m. NaCl extrahieren und bevorzugt durch portionenweisen Zusatz von DEAE-Zellulose adsorbieren. Ceruloplasmin ist auch durch konzentrierte NaCl-Lösungen eluierbar, wobei ein Produkt von 60 bis 70%iger Reinheit entsteht. Die Wege zur Aufarbeitung dieses Präparates unter Gewinnung des 100%ig reinen Proteins werden beschrieben. Auf diesem Wege isoliertes Ceruloplasmin zeigte eine elektrophoretische Beweglichkeit von

$$-3{,}46 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{cm^2/V \cdot sec}\ \text{bei}\ p_H = 7\ \text{und}$$
$$-5{,}32 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{cm^2/V \cdot sec}\ \text{bei}\ p_H = 8{,}6.$$

Die Analyse in der Ultrazentrifuge ließ eine einzige Komponente erkennen ($S_{20w} = 7{,}29$; $D_{20w} = 4{,}5$).

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schultze, H. E. (*Behring*-Werke AG., Marburg/Lahn). **Die Synthese von Antikörpern und Proteinen.** (Clin. Chim. Acta **4**, 610–626, 1959.)

Es wird gezeigt, daß Proteine mit Antikörper-Aktivität als ein homogenes, immunochemisch zusammengehöriges System von Komponenten betrachtet werden können, trotz der beobachtbaren Unterschiede in elektrophoretischem Verhalten und chemischer Zusammensetzung. Die Spezifität anderer Proteine mit biologischer Aktivität ist auf typische Aminosäuren-Sequenzen in den Peptidketten zurückzuführen. Im Falle der Antikörper ließ sich bis jetzt keine solche typische chemische Konstitution auffinden, der man die spezifische Wirkung zuschreiben könnte, weshalb man im Augenblick annehmen muß, daß die Spezifität durch Änderungen in der sekundären oder tertiären Struktur dieser Proteine bedingt sei. Letztere führen zur Ausbildung von zu den wesentlichen Bezirken des Antigenmoleküls passenden kombinationsfähigen Bereichen. Antikörper entstehen durch einen besonderen Typus von Milz- oder Knochenmarkzellen (nach intravenöser Injektion) oder durch die Lymphknotenzellen (nach lokaler Injektion). Es besteht kein grundsätzlicher Unterschied zwischen der Bildung von Antikörpern und derjeniger anderer Proteine. Ebenso wie die anderen Proteine zeigen die Antikörper die charakteristischen Eigenschaften der Artspezifität, die sich aus dem Aufbau der Peptidkette ergeben. Die die immunologische Spezifität bedingenden Eigenschaften werden offensichtlich nicht durch Gene gesteuert. Zwei Phasen der Antikörperbildung konnten geklärt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sedláček, B. (Physik.-chem. Abtl., chem. Inst., Tschechoslowak. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Über Interaktionen von Eiweißstoffen. 16. Die Interaktion Chymotrypsin–wärmedenaturiertes Serumalbumin.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **24**, 3036–3040, 1959.)

Wird Serumalbumin aus Menschenblut mit Chymotrypsin enzymatisch gespalten, so aggregieren dabei die Spaltprodukte; nach Erwärmen der Lösung tritt wieder Desaggregation ein. Es zeigte sich, daß für den beobachteten reversiblen Prozeß weder die Aggregate des Chymotrypsins noch die des denaturierten Serumalbumins verantwortlich sind. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

McMeekin, T. L., N. J. Hipp u. *M. L. Groves* (Animal Proteins Pioneering Lab., Eastern Regional Res. Lab., Philadelphia, Pa., USA). **Die Trennung der Komponenten des α-Caseins. 1. Gewinnung von α_1-Casein.** (Arch. Biochem. Biophys. **83**, 35 bis 43, 1959.)

Beschreibung einer verbesserten Methode zur Abtrennung der α-Caseinfraktion von unfraktioniertem Casein. Die als α_1-Casein bezeichnete Hauptkomponente der α-Caseinfraktion, die bei der Elektrophorese in saurer Lösung auftritt, konnte in reiner Form isoliert werden, wie elektrophoretisch bestätigt werden konnte. Der Phosphorgehalt des α_1-Caseins beträgt 0,85%, der Schwefelgehalt 1,1%. Bei 25° findet man für diese Fraktion in einem Medium von $p_H = 7{,}1$ eine Sedimentationskonstante von 3,0; bei $p_H = 2{,}3$ sind zwei Komponenten zu beobachten, deren Sedimentationskonstanten 12 und 21 betragen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Munk, P. u. *I. Frič* (Physik.-chem. Abtl., Chem. Inst., Tschechoslowak. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR). **Über Interaktionen von Eiweißstoffen. 15. Einwirkung von Natriumchlorid auf die Wärmedenaturierung menschlichen Serumalbumins.** (Coll. Czech.-Slov. Chem. Commun. **24**, 2882–2889, 1959.)

Durch Verfolgung des Verlaufs der Viskositätsänderungen während der Wärmedenaturierung eines aus Menschenblut isolierten Serumalbumins wurde die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Temperatur, Konzentration des Proteins und des Natriumchlorids bestimmt. Es zeigte sich, daß die Aggregationsgeschwindigkeit mit der Konzentration des Serumalbumins anwächst. Die Ablaufgeschwindigkeit für beide Prozeßphasen, nämlich die Aktivierung der Teilchen und ihre Aggregation, nimmt mit steigender Temperatur etwa gleichmäßig zu; die sich hierfür ergebende experimentelle Kurve zeigt exponentiellen Verlauf. NaCl-Konzentrationen von etwa 0,1 Mol/l beschleunigen die Denaturierung, während höhere Konzentrationen (von etwa 1 Mol NaCl/l) inhibierend wirken. Ist die NaCl-Konzentration sehr gering, so ist der Verlauf von Denaturierung und Aggregation qualitativ anders als bei höheren Konzentrationen. Die experimentell beobachteten Effekte werden auf die Wechselwirkung zwischen NaCl und Serumalbumin zurückgeführt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Wunderly, C. (Med. Klinik d. Univ. Zürich, Schweiz). **Diffusion von Proteinen durch keilförmiges Agar-Agar-Gel.** (Nature **182**, 1087–1088, 1958.)

Mit zweiprozentigen Lösungen von Human-Serumalbumin, γ-Globulin und α-Makroglobulin in 0,86%iger NaCl-Lösung getränkte Filtrierpapierstreifen wurden parallel zueinander auf ein in Keilform gegossenes Agar-Agar-Gel aufgelegt, das sich auf einer Agar-Agar-Platte befand. Die Analyse zeigte, daß die Diffusion der Proteine durch den Keil um so langsamer verlief, je höher das Molekulargewicht war (Reihenfolge nach abnehmender Diffusionsgeschwindigkeit: Human-Serumalbumin, γ-Globulin, α-Makroglobulin). Auch das unterschiedliche Diffusionsvermögen von zwei Lipoproteinpräparaten verschiedener Herkunft konnte auf diesem Wege demonstriert werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Yonetani, T. (Dept. of Biol., Fac. of Sci., Univ. of Osaka, Japan). **Untersuchungen über Cytochrom a. 3. Einfluß synthetischer Detergentien auf die Aktivität des Cytochrom a.** (J. Biochem., Japan **46**, 917–924, 1959.)

Durch Zusatz nichtionogener Detergentien läßt sich die Aktivität von gereinigtem Cytochrom *a* bis zu etwa 25% ihres Ursprungswertes zurückgewinnen. Ionogene Detergentien dagegen bewirken Inhibierung. Während der Reinigung der verschiedenen Fraktionen läßt sich der Inhibierungseffekt des Cholats durch EMASOL 4130 (ein nichtionogenes Detergens) vollständig aufheben. Cytochrom *a* zeigt in einer Lösung von Cholsäure die gleichen sonstigen Eigenschaften wie in einer solchen von EMASOL 4130.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Zubay, G. u. *P. Doty* (Dept. of Chem., Harvard Univ., Cambridge, Mass., USA). **Isolierung und Eigenschaften der Teilchen eines Desoxyribonucleo-Proteins, die einzelne Nucleinsäuremolekeln enthalten.** (J. Mol. Biol. **1**, 1–20, 1959.)

Mit sehr guter Ausbeute konnte aus Kälberthymus eine gelfreie Lösung des Desoxyribonukleo-Proteins gewonnen werden. Dazu war notwendig die Aufrechterhaltung von sehr geringen Konzentrationen und Ionenstärken und sorgfältige Homogenisierung. Das gewonnene Präparat wurde durch eine Anzahl verschiedenartiger makromolekularer Analysenmethoden geprüft, wobei sich ergab, daß es aus vollständig dispergierten Teilchen von Desoxyribonukleo-Protein von hoher Assymmetrie besteht und nahezu gleichgroße Anteile an Desoxyribonucleinsäure und -Protein enthält. Durch Lichtstreuung ergab sich ein Molekulargewichtswert von 18,5 Millionen. Nach der Dissoziation in die Komponenten fand man für die abgetrennte Desoxyribonucleinsäure ein Molekulargewicht von 8 Millionen, was sehr wesentlich dafür spricht, daß das Desoxyribonucleo-Protein in seinen kleinsten Einheiten aus je einem Molekül Desoxyribonucleinsäure und der nahezu gleichgroßen Menge von Protein zusammengesetzt ist. Die hydrodynamischen Untersuchungen und die direkte Beobachtung im Elektronenmikroskop lassen vermuten, daß das Protein längs der Desoxyribonucleinsäuren-Ketten ziemlich gleichmäßig verteilt sein muß. Messungen der Dispersion der optischen Drehung und infrarotspektroskopische Untersuchungen weisen – wenn auch nicht eindeutig – darauf hin, daß ein wesentlicher Teil des Proteins in der α-Helix-Konfiguration vorliegen dürfte. Es wird gezeigt, daß ein großer Anteil des Histons sich (in Komponenten mit α-Helix-Struktur aufgeteilt) im großen Hohlraum der zweisträngigen Desoxyribonucleinsäuren-Helix unterbringen läßt, ferner, daß solch ein Modell sich mit den bisher bekannten experimentellen Beobachtungen verträgt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Charch, W. W. u. *J. C. Shivers* (Wilmington, Del. USA). **Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften bei synthetischen Fasern. 2. Elastomere: Durch Kondensation erhaltene Blockpolymere.** (Text. Res. J. **29**, 536–540, 1959.)

Durch genügend weit getriebene Substitution am Stickstoff der Polyamide (Aufhebung von Wasserstoffbrücken) bzw. durch Ersatz der Benzolringe des Polyäthylenterephthalats durch aliphatische Bestandteile (Ersatz der Terephthalsäure durch Sebazinsäure, des Glykols durch Diglycol oder Polyglycol z. B. durch Umesterung zwecks Herabsetzung der Kristallisationstendenz) kann man zu Stoffen mit kautschukartigem bis plastischem Verhalten gelangen. Die Zusätze sind gemäß ihrem Molenbruch wirksam, so daß es möglich ist, hohe Gewichtsprozente ohne zu starke Senkung des Schmelzpunktes (Verminderung der Bügelbeständigkeit) anzuwenden bzw. die (elastische) Dehnbarkeit erheblich zu vergrößern. Besonders günstig ist die Anwendung von Polyglycol mit dem Molgewicht 4000.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Nagamatsu, K. und *T. Yoshitomi* (Dept. of Applied Sci., Fac. of Engg., Kyushu Univ., Fukuoka, Japan). **Über die viskoelastischen Eigenschaften der kristallisierten Polymere. II. Das Polytrifluorochloräthylen.** (J. Colloid Sci. **14**, 377–384, 1959.)

Die Relaxation der Torsionsspannung des Polytrifluorochloräthylens wurde im Temperaturintervall von 6° bis 80° und Zeitintervall von 6 Sekunden bis 5 Stunden gemessen. Die Experimente wurden mit einem säulenförmigen Stück des Polymers, das 60 mm lang war und einen Querschnitt von 1,4 · 1,4 mm hatte, durchgeführt. Die Spannungs-Relaxationskurven bei verschiedenen Temperaturen wurden zu einer „Masterkurve" reduziert unter Anwendung der *Ferry*schen Reduktionsmethode (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3746, 1950), wobei eine ganz ausgezeichnet einheitliche Kurve erhalten wurde. Damit wurde bewiesen, daß die *Ferry*sche Methode auch auf kristallisierte Polymere anwendbar ist, wenn keine Strukturänderungen während der Versuche stattfinden. Das Zeit-Relaxationsspektrum des Polytrifluorochloräthylens zeigt ein deutliches Maximum bei $\sim 10^{18}$ Sekunden bei 20°. Ein anderes, viel kleineres Maximum erscheint bei sehr kurzer Zeitdauer.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Ries, H. E., Jr., R. A. Ahlbeck und *J. Gabor* (Res. and Dev. Dept., Standard Oil Co., Whiting, Ind., USA). **Gemischte molekulare Schichten mit Polyvinylacetat.** (J. Colloid Sci. **14**, 354–356, 1959.)

Merkwürdige Eigenschaften der gemischten Filme, die aus gleichen Gewichtsmengen von Polyvinylacetat ($M = 1{,}000.000$) und Stearinsäure vorbereitet waren, wurden beobachtet. Das Zusammendrücken und die Ausdehnung der Filme erfolgten außerordentlich schnell, wobei keine Hysterese auftrat. Die Druck-Oberfläche-Isotherme des gemischten Filmes verläuft sehr nahe der berechneten

Kurve, die unter der Voraussetzung eines additiven Verhaltens beider Komponenten erhalten wurde. Auffallend ist jedoch, daß der Zusammenbruchsdruck für den gemischten Film viel höher liegt als die Drucke für die einzelnen Komponenten und ungefähr deren Summe gleich ist. Die Isotherme des gemischten Filmes zeigt eine Unstetigkeitsstelle bei ~ 25 dyn/cm, was dem Zusammenbruchsdruck des Polymers allein entspricht. Daraus wird geschlossen, daß bei höherem Druck das Polymere aus dem gemischten Film verdrängt wird.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Bird, G. R. u. *E. R. Blout* (Chem. Res. Lab. of Polaroid Corp., Cambridge, Mass., u. Children's Canc. Res. Found., Boston, Mass., USA). **Die Strömungsdoppelbrechung im Infraroten von einigen synthetischen Polypeptiden.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2499–2503, 1959.)

Über die ersten Ergebnisse der Doppelbrechung im Infraroten bei strömenden Lösungen von Polymeren wird berichtet. Mit Poly-γ-benzyl-L-glutamat wurden quantitative Wechselbeziehungen zwischen dieser Methode und Viskositätsdaten von Lösungen, als auch von Infrarotdaten aus Filmen ermittelt. Die Helixkonfiguration in Lösung wurde für folgende Verbindungen bestätigt: Poly-γ-benzyl-L-glutamat, Poly-L-Glutaminsäure, Poly-ε-carbobenzyloxi-L-Lysin und ein 7:3-Copoly-L-Glutaminsäure-L-Lysinhydrobromid. Das Fehlen der Doppelbrechung bei Natrium-poly-L-glutamat und Poly-L-Lysin-Hydrochlorid zeigt das Vorliegen einer unregelmäßigen Gestalt bei diesen Peptiden.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

Bodanzky, M. u. *V. du Vigneaud* (Dept. of Biochem., Cornell Univ. Med. Coll., New York, N. Y., USA). **Eine verbesserte Synthese von Oxytocin.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2504–2507, 1959.)

Eine neue Synthese von Oxytocin wird beschrieben. Beim Kuppeln von S-Benzyl-N-carbobenzoxi-L-cysteinyl-L-tyrosin mit L-Isoleucyl-L-glutaminyl-L-asparagin und der folgenden Kondensation des entstehenden Pentapeptids mit S-Benzyl-L-cysteinyl-L-propyl-L-leucylglycinamid, wurde das geschützte Nonapeptid isoliert, Nach Entfernen der schützenden Gruppen vom Nonapeptid und Oxydation zum Disulfid wurde das biologisch aktive Material isoliert.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

Allen, P. E. M., G. M. Burnett, G. W. Hastings, H. W. Melville u. *D. W. Ovenall* (Chem. Dept., Univ., Birmingham, Großbritannien). **Die Spaltung von Polymermolekülen in Lösung unter dem Einfluß von Ultraschall. 2. Der Grenzpolymerisationsgrad und die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit.** (J. Polymer Sci. **33**, 213–225, 1958.)

Es wurde die Spaltung von Polymerbindungen in Lösungen von Polystyrol, Polyvinylacetat und Polymethacrylsäuremethylester in Benzol und Toluol unter dem Einfluß von Ultraschall untersucht, indem der Verbrauch eines der Lösung zugesetzten Radikalfängers (α, α'-Diphenyl-β-picrylhydrazyl) gemessen wurde. Die Ergebnisse stimmen mit der in einer früheren Arbeit vorgeschlagenen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung

$$dB_i/dt = k\,(P_i - P_e)\,n_i$$

und ihren entsprechenden Lösungen überein. dB_i/dt, P_i und n_i sind die Geschwindigkeit der Spaltungen der Bindungen bzw. der Polymerisationsgrad bzw. die Zahl der Molekel i-ter Art, P_e ist der Grenzpolymerisationsgrad. k ist eine für das System charakteristische Konstante, die von der Gewichtskonzentration der Lösung abhängt.

Frühere Literaturangaben werden diskutiert. Die durch Extrapolation gefundenen Werte von P_e betragen 1700, 2000 und 2800 für Polystyrol bzw. Polyvinylacetat bzw. Polymethacrylsäuremethylester. Die verschiedenen anderen P_e-Werte die für diese Systeme in der Literatur zu finden sind, werden diskutiert.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Belbéoch, B. u. *A. Guinier* (Lab. de rayons X du Conserv. Nat. des Arts et Métiers, Paris, Frankreich). **Überstrukturen des Polyäthylens.** (Makromol. Chem. **31**, 1–26, 1959.)

Aussagen über die Polyäthylenstruktur erfolgen aus einem Vergleich der Ergebnisse der Kleinwinkelstreuung mit denjenigen anderer Röntgenstrahlenmethoden.

Überstrukturen, die an verschiedenen, z. T. mechanisch vorbehandelten Polyäthylensorten studiert wurden, sind die Folge von Dichteschwankungen verschiedener, mehr oder weniger geordneter Polymerformen, wobei die beiden extremen Formen die des Kristalls und die der amorphen Substanz sind. Jedes Anzeichen für eine Überstruktur verschwindet bei einer Temperatur, bei der das Polyäthylen vollständig amorph ist.

Wenn Polyäthylen aus einer Schmelze oder durch Relaxation eines gestreckten Fadens kristallisiert, so spielt sich die Kristallisation in begrenzten Bereichen ab, welche von Gebieten mit ungeordneter Materie umgeben sind. Stark gestrecktes Polyäthylen weist nach der Streckung periodische Dichteschwankungen entlang der Faserachse auf, wenn die Streckung bei genügend hoher Temperatur stattgefunden hat. Für eine Streckung bei 20° beträgt diese Periode 100 Å. Eine Erklärung für die Größe dieser Periode kann gegenwärtig nicht gegeben werden.

Die Struktur des relaxierten Polyäthylens ist eine Rekristallisationsstruktur, die aus einem amorphen Zustande erhalten wird. Es ist illusorisch, die Strukturänderungen durch Rotationen der Kristallite zu erklären, die während der Umwandlungen ihre Individualität beibehalten.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Heikens, D., P. H. Hermans u. *H. A. Veldhoven* (Inst. for Cellulose Res. of the AKU and affiliated Companies, Utrecht, Niederlande). **Die Kinetik der Säure-Hydrolyse cyclischer Oligomere aus Nylon 6 und Nylon 6.6.** (Makromol. Chem. **30**, 154–168, 1959.)

Die Hydrolyse (in 7,72 n Salzsäure bei 110°) der cyclischen Di-, Tri- und Tetraamide des ε-Caprolactams und des cyclischen Diamids aus Hexamethylendiamin und Adipinsäure wird kinetisch untersucht. Bei dieser Hydrolyse entstehen als Zwischenprodukte lineare Oligomere, die durch Papierchromatographie nachgewiesen wurden und die die Konstitution der betreffenden cyclischen Verbindungen beweisen.

Da bei der Hydrolyse eine Reihe von aufeinanderfolgenden Reaktionen 1. Ordnung ablaufen, konnten die Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse der Amidbindung sowohl für die Ringamidbindung als auch für die Amidbindung in linearen Molekülen leicht untersucht werden. Die Amidbindung in dem siebengliedrigen Caprolactam-Ring hydrolysiert ungefähr zehnmal schnel-

ler als diejenige in linearen Molekülen, was auf die Spannung des Siebenrings zurückzuführen ist.

Für den auffallenden Unterschied in der Hydrolysengeschwindigkeit der beiden isomeren cyclischen Diamide (des 14-gliedrigen, leichthydrolysierenden Nylon 6.6 und des 14gliedrigen, schwerhydrolysierenden dimeren Caprolactams) kann vorerst noch keine Erklärung mittels bekannter Strukturprinzipien gegeben werden, da die Ringe mit der Amidgruppe in cis- oder in trans-Form m. E. spannungsfrei sind.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Isemura, T. und *A. Imanishi* (Lab. of Colloid Sci., Inst. of Sci. and Ind. Research, Sakai, Osaka, Japan). **Die Auflösung von wasserunlöslichen Polymeren in grenzflächenaktiver Lösung. Das einem Polyelektrolyten ähnelnde Verhalten der aufgelösten Polymeren.** (J. Polymer Sci. **33**, 337–352, 1958.)

Polymere [z. B. Polyacrolein (PAC) und Polyvinylacetat (PVAc)], die in Wasser unlöslich sind, lösen sich in Lösungen von anionisch-grenzflächenaktiven Stoffen. Die Lösungen der Polymeren von PAC, PVAc und Polyvinylalkohol in grenzflächenaktiven Systemen wurden viskosimetrisch und elektrophoretisch untersucht. Das Polymere bildet mit der grenzflächenaktiven Komponente einen Komplex, der sich ähnlich wie ein Polyelektrolyt verhält. Der Komplex ist negativ geladen und wandert zur Anode. Mittels Dialyse der Lösung des Komplexes aus Polymerem und grenzflächenaktivem Stoff gegen fließendes Wasser fiel das Polymere aus. Jedoch wird das Polymere beim Verdünnen der nicht dialysierten Lösung zu einer Konzentration, die weit unter der kritischen Mizellkonzentration der grenzflächenaktiven Komponente liegt, nicht abgeschieden. Daher ist die Auflösung der Polymeren in der Lösung des grenzflächenaktiven Stoffes auf eine orientierte Adsorption der grenzflächenaktiven Ionen an die Polymermolekel zurückzuführen. Die Menge des adsorbierten grenzflächenaktiven Ions wurde bestimmt. Möglicherweise handelt es sich um eine Adsorption nach *Langmuir*.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Khoury, F. (British Nylon Spinners Ltd., Pontypool, Monmouthshire, Großbritannien). **Die Bildung von negativ-doppelbrechenden Sphäruliten im Polyamid aus Hexamethylentetramin und Adipinsäure (Nylon 66).** (J. Polymer Sci. **33**, 389–403, 1958.)

Es wurde die Kristallisation von Nylon 66 beim optischen Schmelzpunkt und oberhalb desselben untersucht. Beim Erhitzen auf eine konstante Temperatur im Bereich 250°–265° schmilzt das ursprünglich in Form positiv-doppelbrechender Sphärulite kristallisierte Polymere und kristallisiert anschließend in Form negativ-doppelbrechender Sphärulite. Die Zahl der gebildeten Sphärulite sowie ihre Doppelbrechung nimmt beim Überschreiten des obigen Temperaturbereichs ab.

An der Grenze von 265°–266° werden in dem Polymeren nichtdoppelbrechende Sphärulite gebildet. In einem Polymeren, das auf eine konstante Temperatur oberhalb 266° erhitzt wurde, wurde keine Kristallisation beobachtet. Es wurde gefunden, daß negative Sphärulite aus vorgebildeten Keimen wachsen, die in der Schmelze oberhalb des optischen Schmelzpunktes des Polymeren beständig sind.

Die Abnahme der Zahl der Sphärulite und damit der wirksamen Keimbildungszentren mit zunehmender Temperatur wird als ein Hinweis darauf betrachtet, daß die Keimbildung von Polymeraggregaten oder Kristalliten und nicht von fremden Teilchen ausgeht. Zusätzliche Beweise zur Stützung dieser Ansicht werden angegeben.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Manson, J. A. u. *L. H. Cragg* (Dept. of Chem., Hamilton Coll., McMaster Univ., Ontario, Canada). **Eine Untersuchung an Pfropf-Copolymeren: 2. Viskositäts- und Lichtstreuungsmessungen.** (J. Polymer Sci. **33**, 193–205, 1958.)

Es wurden Viskositäts- und Lichtstreuungsmessungen an Fraktionen von Polymeren ausgeführt, die durch Redoxpolymerisation von Styrol in Gegenwart von oxydiertem Polystyrol oder Styrol und 4-Vinylcyclohexen-1-Copolymeren dargestellt wurden. Zum Vergleich wurden ähnliche Messungen an Fraktionen von linearem Polystyrol ausgeführt. Die Erwartung, daß Verzweigung durch Pfropfpolymerisation stattgefunden hatte, wurde bestätigt.

Die Werte, die für die Viskositätszahl, die Molekülgröße und den 2. Virialkoeffizienten bestimmt wurden, waren im allgemeinen für Fraktionen der Pfropfpolymeren niedriger als für Fraktionen von linearem Polystyrol vom gleichen Molekulargewicht. Ebenso wurde beobachtet, daß die Fraktionierung der Pfropfpolymeren nach der Molekülgröße und nicht nach dem Molekulargewicht erfolgte und daß die höchstverzweigten Fraktionen die am besten löslichen waren.

Ein Vergleich der experimentellen Werte des Verzweigungsverhältnisses g mit Werten, die für ein Modell mit linearen, in gleichmäßigen Abständen über die Hauptkette verteilten Zweigen berechnet wurden, spricht dafür, daß die Pfropfpolymeren bis zumindest sechs Zweige pro Molekül enthalten. – Werte von k' nach *Huggins* zeigen für diese verzweigten Polymeren keine charakteristischen Unterschiede gegen die entsprechenden Werte für lineares Polystyrol. Daraus wird geschlossen, daß k', obwohl es gegen eine strauchartige Verzweigung empfindlich ist, nicht in meßbarer Weise durch die Gegenwart einiger linearer Zweige pro Molekül in Polymeren beeinflußt wird.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Mostafa, M. A. K. (Dept. of Nat. Phil., Royal Coll. of Sci. and Technol., Glasgow, Schottland, Großbritannien). **Spaltung von Additionspolymeren durch Ultraschall. 5. Der Einfluß des Anfangswertes für den Gewichtsmittelwert der Kettenlänge.** (J. Polymer Sci. **33**, 295–310, 1958.)

Der Einfluß des Anfangswertes für das Gewichtsmittel der Kettenlänge von Additionspolymeren (Polystyrol in Benzol) auf die Spaltungsparameter wird unter dem Blickwinkel früher entwickelter Theorien untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit denen von *Jellinek* u. *White* verglichen, und ein zweiter Mechanismus für die Ultraschall-Spaltung von Hochpolymeren wird vorgeschlagen.

Die mathematische Analyse des Mechanismus zeigt, daß eine Resonanzschwingung der Polymermoleküle möglich ist. Es werden Faktoren diskutiert, die den Mechanismus beeinflussen, um den Widerspruch zwischen den theoretischen und experimentellen Ergebnissen zu erklären.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Mostafa, M. A. K. (Dept. of Nat. Phil., Royal Coll. of Sci. and Technol. Glasgow, Schottland, Großbritannien). **Spaltung von Additionspolymeren durch Ultraschall. 6. Der Einfluß der Frequenz.** (J. Polymer Sci. **33**, 311–321, 1958.)

Der Einfluß der Frequenz (Mega-Hertz-Bereich) auf den Abbau von Additionspolymeren (Polystyrol) wird untersucht. Die Ergebnisse sprechen für das Auftreten von Resonanzeffekten. Die optimale Frequenz für den Abbau liegt, wie gefunden wird, bei 1 MHz. Bei 2 MHz oder mehr oder auch durch Bestrahlung im Vakuum wird die Kavitation unterdrückt. Die Ergebnisse zeigen, daß ein Abbau durch Ultraschall in Abwesenheit von Kavitation erzeugt werden kann. *H. Wolf* (Frankfurt a. M.)

Mostafa, M. A. K. (Dept. of Nat. Phil., Royal Coll. of Sci. and Technol. Glasgow, Großbritannien). **Ein Mechanismus für die Spaltung langkettiger Moleküle durch Ultraschall.** (J. Polymer Sci. **33**, 323–335, 1958.)

An Hand des Einflusses der Anfangskettenlänge und der Frequenz der Ultraschallwellen auf die Spaltung von Polystyrol wurde das Auftreten einer Resonanzschwingung langkettiger Moleküle bei der Einwirkung von Ultraschall nachgewiesen. In der vorliegenden Arbeit wird eine Lösung der mathematischen Probleme des Mechanismus, der obige Effekte erklärt, angegeben.

Da eine allgemeine mathematische Lösung des Problems zu kompliziert wird, wurde nur ein Näherungsverfahren angegeben (Behandlung der Grundschwingungsform der Makromoleküle). Es wurde gefunden, daß die kinetische Energie der Schwingung ausreicht, um eine C—C-Bindung auch beim Nichtauftreten der Kavitation aufzuspalten. *H. Wolf* (Frankfurt a. M.)

Shashoua, V. E. u. *R. G. Beaman* (Pioneering Res. Div., E. I. du Pont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, Del., USA). **Mikrogele: Ein idealisiertes Modell für Polymermoleküle.** (J. Polymer Sci. **33**, 101–117, 1958.)

Es werden drei getrennte Klassen von Mikrogelen beschrieben, die im reinen Zustand (d. h. frei von jeder Beimischung eines linearen oder verzweigten Polymeren) vorliegen und nach einem Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellt wurden. Zu ihrer Charakterisierung dienen Ultrazentrifugen-, Viskositäts- und Elektronenmikroskop-Ausmessungen. Es wurde gefunden, daß das beste Vernetzungsmittel für Acrylnitril-Mikrogele N,N′-Methylen-bis-acrylamid war, während Divinylbenzol die besten Styrol- und Acrylsäuremethylester-Mikrogele lieferte. Eine Untersuchung der Abhängigkeit der Viskosität von Mikrogellösungen von der Konzentration zeigte, daß bei einem charakteristischen Gelpunkt G, dessen Lage vom Vernetzungsgrad abhängig war, ein plötzlicher Übergang von einer niedrigen Viskosität zu einer hohen Viskosität auftrat. Für monodisperse Systeme fällt er mit dem Punkt zusammen, bei welchem hexagonal dichteste Packung der gequollenen kugelförmigen Mikrogel-Teilchen eintritt.

Zwei Beziehungen zwischen Gelpunkt und Viskositätszahl eines Mikrogels werden angegeben. Diese Beziehungen wurden unter der Annahme abgeleitet, daß sich die Mikrogele wie gequollene *Einstein*sche Kugeln verhalten. Zum Beweis der Gültigkeit dieser Gleichungen werden Ergebnisse einiger Lichtstreuungs- und Viskositätsmessungen angeführt. Die Gleichung von *Flory*, die den Quellungsfaktor, den Wechselwirkungsparameter für Polymere und Lösungsmittel und den Vernetzungsgrad miteinander in Beziehung setzt, wurde mit Erfolg auf Mikrogel-Lösungen angewandt.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Bresler, S. E., A. T. Osminskaja, A. G. Popov, E. M. Saminskij, und *S. Ja. Frenkel'* (Inst. f. hochmolekulare Verbindungen der Akad. der Wissensch. der UdSSR, Leningrad, Rußland). **Thermischer Abbau von Polymethylmethacrylat.** (Kolloidnyj Žurnal **20**, 403/16, 1958.)

50% der Makromolekeln des Polymethylmethacrylats haben auf Grund der „disproportionierenden" Kettenabschlußreaktion bei der Polymerisation des Methylmethacrylats endständige Doppelbindungen, während die andere Hälfte der Molekeln diese Doppelbindungen nicht aufweist. Deshalb müssen auch beim therm. Abbau des Polymethylmethacrylats zwei verschiedene Mechanismen angenommen werden:

I. Eine Reaktion, die an den Doppelbindungen enthaltenden Kettenenden beginnt und praktisch eine Umkehrung der Polymerisation darstellt; sie findet bei Tempp. < 300° statt. Die zugehörige Aktivierungsenergie ist 28 kcal mol^{-1}.

II. Ein bei Tempp. oberhalb 300° ablaufender Prozeß, bei dem die Kohlenstoffketten auseinandergerissen werden; die Verteilung der Bruchstellen ist dabei statistisch; Aktivierungsenergie 53 $\pm$ 2 kcal mol^{-1}.

Der zweite Prozeß führt zum Auftreten neuer Kettenenden mit Doppelbindungen, an denen dann wieder Kettendepolymerisation nach I stattfindet.

Bei der Untersuchung der genannten Depolymerisationsvorgänge an hochmolekularem (M.G. = 3700000) und an niedermolekularem (M.G. = 250000) Polymethylmethacrylat wurden im einzelnen folgende Ergebnisse erhalten:

1. Der Abbau wird durch Einw. von Sauerstoff beschleunigt; wahrscheinlich bilden sich Peroxyde und Hydroperoxyde, durch deren Zerfall Abbaureaktionen eingeleitet werden. Gleichzeitig jedoch wirkt der Sauerstoff als Desaktivator für freie Radikale und unterbricht dadurch den Ablauf der Abbaureaktion.

2. Im Temp.-Bereich von 180° bis 280° finden im vorliegenden Monomer-Polymer-System Polymerisation und Depolymerisation gleichzeitig statt, wobei sich ein quasi-Gleichgewicht mit $v_{Pol} = v_{Depol}$ einstellt.

3. Der Abbau des Polymethylmethacrylats kann durch Zugabe von geringen Mengen einiger Verbindungen der Vinylreihe (*p*-Äthoxy- und *p*-Methoxyphenylmethacrylamid, Diphenylmethacrylamid usw.) unterdrückt werden. Diese Verbindungen geben wenig aktive Radikale, die als „Auffänger" für die Makroradikale wirken.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

Michajlov, G. P., B. I. Sažin und *V. S. Presnjakova* (Polytechn. Inst. „M. I. Kalinin", Leningrad, Rußland). **Einfluß der Dichte von Polytrifluorchloräthylen auf den dielektrischen Verlustfaktor.** (Kolloidnyj Žurnal **20**, 461–464, 1958.)

Aus Bestimmungen der Dichte und des dielektrischen Verlustfaktors von Polytrifluorchloräthylen ergibt sich, daß tg δ bei derjenigen Temperatur, bei der δ einen Maximalwert annimmt, und in deren Umgebung mit zunehmender Dichte kleiner wird und dem im amorphen Zustand befindlichen Stoffanteil ungefähr proportional ist. Auf Grund dieser Beziehungen kann eine Methode zur Bestimmung des Kristallisationsgrades von fluorierten Kunststoffen und evtl. auch anderen Polymeren ausgearbeitet werden.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

Eisenberg, H. u. *G. R. Mohan* (Weizman Inst. of Science, Rehovot, Israel). **Wäßrige Lösungen von Polyvinylsulfonsäure: Phasentrennung und spezifische Wechselwirkung mit Ionen, Viskosität, Leitfähigkeit und Potentiometrie.** (J. Physic. Chem. **63**, 671–680, 1959.)

Werden wäßrige Lösungen von Polyvinylsulfonsäure oder ihren Salzen mit verschiedenen einwertigen Kationen zusammengebracht, so trennt sich das System in zwei flüssige Phasen. Bei gegebener Temperatur und Polymerenkonzentration gibt es eine obere und eine untere kritische Elektrolytkonzentration, bei der Zerfall in zwei Phasen auftritt. Der Phasenzerfall wird untersucht in Abhängigkeit von der Temperatur, der Konzentration des Polymeren und der Konzentration des hinzugefügten Elektrolyten. Die Erscheinung ist außerordentlich spezifisch im Hinblick auf die untersuchten einwertigen Elektrolyte. In der Reihe der Alkalihalogenide ändert sich die Wirksamkeit der zugesetzten Salze in der Reihenfolge

$$NaCl > KCl > RbCl$$

und

$$KJ > KBr > KCl\,.$$

Unter gleichen Bedingungen tritt keine Phasentrennung auf bei Zusatz von HCl, LiCl, CsCl, und NH_4Cl. In Lösungen, die zwei einwertige Kationen enthielten, konnte die Trennung von Na^+ und K^+, von K^+ und NH_4^+, von Na^+ und H^+ erzielt werden. Mittels potentiometrischer und konduktometrischer Titrationen wird gezeigt, daß Polyvinylsulfonsäure mit und ohne Zusatz von Fremdelektrolyt die Eigenschaften eines völlig dissoziierten Polyelektrolyten besitzt. Der Einfluß von Elektrolytzusatz auf das viskosimetrische Verhalten wird untersucht.

P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Grassie, N. u. *W. W. Kerr* (Chem. Dept. Univ. Glasgow, Großbritannien). **Die thermische Depolymerisation von Polystyrol. 2. Die Bildung von „schwachen Bindungen".** (Trans. Farad. Soc. **55**, 1050–1055, 1959.)

Die Anzahl der sogenannten schwachen Bindungen pro Polymermolekül wird bestimmt durch Vergleich der Kettenlängen vor und nach der thermischen Depolymerisation. Auf verschiedene Weise hergestellte Polystyrole werden unter diesem Gesichtspunkt verglichen. Es stellt sich heraus, daß weder die Art der Initiierungsreaktion, noch, wie sehr häufig angenommen wurde, Kettenverzweigungen für die Bildung von schwachen Bindungen verantwortlich sind. Auch die Anwesenheit oder der Ausschluß von Sauerstoff hat, entgegen früheren Anschauungen, keinen Einfluß auf die Bildung von schwachen Bindungen. Die Zahl der schwachen Bindungen nimmt jedoch zu mit steigender Polymerisationstemperatur. Hieraus wird der Schluß gezogen, daß die Bildung von instabilen Bindungen auf einer Konkurrenzreaktion beruht, die eine höhere Aktivierungsenergie braucht als die normale Kopf-Schwanz-Addition. Als Möglichkeiten für eine solche Reaktion kommen die Kopf-Kopf-Addition in Frage oder eine Radikalbindung im Kern, so daß die Addition nicht in der Seitenkette, sondern im Kern in o- oder p-Stellung erfolgt. Leider ist die Konzentration der angenommenen schwachen Bindungen so klein, daß ein direkter chemischer oder spektroskopischer Nachweis nicht möglich ist. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Matsuo, N. u. *M. Dole* (Chem. Lab. of Northwestern Univ. Evanston, Ill. USA). **Bestrahlung von Polyäthylen. 4. Oxydationsreaktionen.** (J. Physic. Chem. **63**, 837–843, 1959.)

Ein lineares Polyäthylen in Folienform, das frei von Antioxydantien ist, wird mit radioaktiven Strahlen bestrahlt, in Gegenwart von Sauerstoff in verschiedenen, genau meßbaren Drucken. Durch fraktioniertes Ausfrieren und Druckmessungen wird der Anteil der verschiedenen sich bildenden sauerstoffhaltigen Produkte quantitativ bestimmt. Carboxyl- und Hydroxylgruppen im Polymeren werden infrarotspektroskopisch bestimmt. Es werden erstmalig kinetische Gleichungen für die einzelnen möglichen Oxydationsreaktionen aufgestellt. Durch Kombination der verschiedenen Differentialgleichungen wurde eine stationäre Geschwindigkeitskonstante für die gesamte Oxydationsreaktion erhalten.

Ungefähr ein Viertel des umgesetzten Sauerstoffs bildet Carbonylgruppen, ein Achtel bildet Wasser und ein weiteres Achtel bildet ein Gemisch aus Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Der Rest des Sauerstoffs bildet im wesentlichen Peroxyde und Alkohole. Die Ausbeuten an Oxydationsprodukten steigen linear mit der Sauerstoffkonzentration und dem Sauerstoffumsatz an, und zwar sowohl während der Bestrahlung mit Gammastrahlen als auch in der darauffolgenden strahlungsfreien Periode. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Chinai, S. N., A. L. Resnick u. *H. T. Lee* (Plastics Res. Section, Picatinny Arsenal, Dover, N. J., USA). **Poly-n-octylmethacrylat. V. Bestimmung der Eigenschaften verdünnter Lösungen durch Viskositäts- und Lichtstreuungsuntersuchungen.** (J. Polymer Sci. **33**, 471–485, 1958.)

Nach dem Emulsionsverfahren hergestelltes Poly-n-octylmethacrylat wurde nach der Methode der fraktionierten Präzipitation dreimal fraktioniert, so daß 8 Fraktionen erhalten wurden. Zwischen Viskosität und Gewichtsmittel des Molekulargewichts wurden Beziehungen aufgestellt, die durch angegebene Gleichungen für die Viskositätszahl dargestellt werden. Der Einfluß der Größe der Seitengruppen auf den Grad der Ausdehnung von Makromolekülen in idealen Lösungsmitteln wurde untersucht. Es zeigte sich, daß die Biegsamkeit der Makromoleküle, von Polymethyl- zum Poly-n-butylmethacrylat fortschreitend, anfangs mit zunehmender Größe der Seitenketten zunimmt. Während bei Poly-n-hexylmethacrylat eine sehr viel größere Kettenausdehnung als bei den 3 anderen Polymeren festgestellt wurde, tritt bei weiterer Größenzunahme der Seitenketten, beim Poly-n-octylmethacrylat, eine bedeutende Kontraktion auf. Die Ursachen für diese komplexen Erscheinungen sind noch nicht geklärt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Wissbrun, K. F. u. *A. Patterson* jr. (Sterling Chem. Lab., Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Untersuchung der Leitfähigkeit von drei Polyelektrolyten bei hoher Feldstärke.** (J. Polymer Sci. **33**, 235–247, 1958.)

Es wurden Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen von Polyacrylsäure, Polystyrolsulfonsäure und Poly-4-vinyl-N-n-butylpyridiniumbromid bei hoher Feldstärke vorgenommen. Alle Substanzen brauchten nach dem Anlegen des Feldes eine gewisse Zeit, um zu konstanten Werten der Leitfähigkeit zu gelangen. Dieser Effekt nahm mit wachsender Feldstärke ab. Er war für PSS am größten, für PVnBPBr

weniger groß und für PAS am kleinsten. Extrapolierte Relaxationszeiten lagen zwischen 2 und 20 Mikrosekunden. Nach Untersuchungen an einer Probe mit verschiedenen Molekulargewichten scheint die Verzögerung mit zunehmenden Molekulargewichten größer zu werden. Die Quotienten der Leitfähigkeit bei hoher Feldstärke nehmen linear mit der Feldstärke zu. Aus der Änderung der Kurvenneigung des Leitfähigkeit-Feldstärke-Diagramms mit dem Neutralisationsgrad lassen sich Rückschlüsse auf den unterschiedlichen Assoziationsgrad ziehen. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Binark, H. und *W. E. Ranz* (Pennsylvania State Univ., University Park, Pa., USA). **Messungen der Tropfengröße in hohlkegelförmigen Sprühnebeln.** (Ind. Engg. Chem. **51**, 701–702, 1959.)

Ein aus einer Düse in der Form eines Kegelmantels herausgeblasener Sprühnebel erzeugt einen Luftstrom, der von außen senkrecht zum Kegelmantel eintritt, dann seine Richtung ändert und im Innern des Kegels parallel zur Achse weitergeht. Jedes Tröpfchen verläßt in einem bestimmten Abstand d von der Düse den Kegelmantel und bewegt sich mit dem Luftstrom parallel zur Achse weiter. Da d mit steigendem Tröpfchendurchmesser D zunimmt, entsteht eine radiale Aufteilung nach Tröpfchengrößen: Je größer D, desto weiter der Abstand von der Achse. Es wird eine mathematische Theorie dieser Erscheinung aufgestellt. Sie wird angewendet, um mit Hilfe einer geeigneten Apparatur eine Tröpfchengrößenstatistik zu ermitteln. *H. Lange* (Düsseldorf)

Friedman, H. A. (Reactor Chem. Div., Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn., USA). **Modifikation der Abschreckungstechnik bei Phasengleichgewichts-Studien.** (J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 284–285, 1959.)

Es wird eine Apparatur beschrieben, mit deren Hilfe es möglich ist, Salzschmelzen bis zu 1600° zu erhitzen und abzuschrecken. Die Apparatur besteht aus einem Mechanismus zum gleichmäßigen und raschen Füllen der Abschreckungsröhrchen und einem vertikalen Röhrenofen mit Vorrichtungen zur beweglichen vertikalen Temperaturmessung entlang dem Proberöhrchen und zum Öffnen einer Falltür, durch die die Probe in das Abschreckungsbad fällt. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Greene, C. H. und *R. F. Gaffney* (Dept. of Glass Technol., State Univ. of New York, Coll. of Ceramics at Alfred Univ., Alfred, N. Y., USA). **Apparat zur Messung der Adsorptionsgeschwindigkeit einer Gasblase in Glas.** (J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 271 bis 275, 1959.)

Die horizontale Bruchfläche eines Glaszylinders (69 SiO_2, 14 R_2O, 12 RO, 5 R_2O_3) wird an einer Stelle angebohrt, die beiden Bruchstellen in reiner O_2-Atmosphäre wieder zusammengeschmolzen und die Veränderung der Größe der Gasblase zwischen 1000° und 1300° in einem rotierenden Röhrenofen mikroskopisch betrachtet. Während nach dem *Fick*schen Gesetz anfänglich die Abnahme des Blasendurchmessers, unabhängig von der Größe, der Quadratwurzel der Zeit proportional ist, finden Verff. eine durch dieses Gesetz nicht vorausgesagte Beschleunigung der Anfangsgeschwindigkeit. Erhöhung der Temperatur bewirkt eine Vergrößerung der Schwingungsgeschwindigkeit der Blase. In der Gleichung $r_0 = r_1 - (2\,c_0/\sqrt{\pi}) \cdot \sqrt{\alpha\,t}$ (r_0 und r_1 = Blasenradien, c_0 = Löslichkeit von O_2 im Glas, α = Diffusionskonstante, t = Zeit in Stunden) wird c_0 mit steigender Temperatur erniedrigt, aber stärker erhöht, so daß die Überlagerung von α über c_0 ein klares Ansteigen der Schwindungsgeschwindigkeit der Gasblase mit der Temperatur bewirkt und die Löslichkeit von O_2 mit steigender Temperatur erniedrigt wird. Wird der Versuch genügend lange fortgesetzt, resultiert eine Restblase, die dem Gehalt von 1–2% Verunreinigungen im O_2 entspricht. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Heussner, C.-G. (Göttingen). **Einsatzbecher für Zentrifugen mit auswechselbaren Einsätzen zur Erfassung geringer Sedimentmengen.** (Chem.-Ing.-Techn. **31**, 255–256, 1959.)

Es wird ein Einsatzbecher für Zentrifugen beschrieben, der es erlaubt, selbst sehr geringe Sedimentmengen aus stark verdünnten Aufschlämmungen quantitativ zu erfassen, was mit den bisher bekannten Formen von Zentrifugenbechern kaum möglich war. Für die einzelnen Verfahrenstechniken gibt es verschiedene Einsätze für die Becher. So ist es z. B. möglich, das Sediment auf Folien oder auf Filtrierpapier quantitativ aufzufangen. Es lassen sich Deckgläschen für die Lichtmikroskopie direkt beschleudern, wenn man vorher eine Haftschicht (Collodium) aufbringt. Auch Objektträger oder Netzblenden für elektronenmikroskopische Aufnahmen können direkt beschleudert werden. *P. Kirchner* (Berlin-Dahlem)

Vester, F. u. *M. Unger* (Inst. f. org. Chem. Univ. Saarbrücken). **Exakte Gegenstromverteilung mit einfachsten Mitteln.** (Chem.-Ing.-Techn. **31**, 351 bis 353, 1959.)

Es wird eine einfache und billige Anlage beschrieben, um im Labor rasch und genau Gegenstromverteilungen durchzuführen. Die Anlage besteht aus 20 Reagenzgläsern, an die unten im rechten Winkel Kapillaren angesetzt sind. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt nicht durch Schütteln, sondern durch kurzzeitiges Einblasen eines Stickstoffstromes durch die Kapillare. Nach Gleichgewichtseinstellung können die Phasen auf 1 mm^3 genau überführt werden. Der Genauigkeitsgrad wird an Hand einer Verteilungskurve aufgezeigt. Die Übereinstimmung mit der theoretischen Verteilungskurve ist ausgezeichnet.
P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

Goldberger, W. M. u. *R. F. Benenati* (Polytechnic Inst. of Brooklyn, Jay St., Brooklyn, N. Y., USA). **Verbesserte Wirksamkeit bei der Säulenextraktion durch Anwendung eines Pulsierungsmechanismus in Siebkolonnen.** (Ind. Engg. Chem. **51**, 641–644, 1959.)

Die zunehmende Bedeutung der Flüssig-Extraktion als kontinuierlicher Trennprozeß erfordert Möglichkeiten zur Verbesserung der Trennungsleistung. Die „Pulsier"-Extraktion kann mit alten und neuen Apparaturen durchgeführt werden.

Die Anwendung des Pulsiermechanismus bei einem einzelnen Boden eines normalen Siebboden-Kolonnenextraktors hatte eine wesentlich verbesserte Trennung zur Folge: Der Durchsatz hatte sich im Vergleich zur alten Methode ohne Pulsierung verdreifacht. Die Reibungsverluste nehmen durch die Pulsierung zwar zu, die Betriebsstabilität wird jedoch nicht beeinträchtigt. Durch den

Pulsiermechanismus kann bei der Extraktion mit den üblichen Siebbödenextraktoren eine bedeutende Steigerung der Kapazität und des Trenneffektes erzielt werden. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Markels, M. jr. u. *T. D. Drew* (Columbia Univ., New York, N. Y., USA). **Eine horizontale Fraktioniervorrichtung.** (Ind. Engg. Chem. **51**, 619–624, 1959.)

Es wurde eine horizontale Fraktionierapparatur untersucht, bei der der Dampf horizontal und im allgemeinen im Gegenstrom zur Flüssigkeit, die über eine Reihe von „Cross-flow-Böden" gepumpt wird, fließt. Drei verschiedene Arten von Maschendrahtböden und ein weiterer Boden aus Metallgeflecht wurden auf Kapazität, Druckabfall und Wirksamkeit geprüft.

Die brauchbarsten Böden hatten *Murphree*-Wirkungsgrade, die denen von Glockenböden und Siebböden gleichkommen, arbeiteten jedoch bei der gleichen Kapazität mit einem wesentlich geringeren Druckabfall. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Shashoua, V. E. (Pioneering Res. Div., Textile Fibers Dept., E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., USA). **Statische Elektrizität bei Polymeren. I. Theorie und Messung.** (J. Polymer Sci. **33**, 65–85, 1958.)

Zur Messung der Geschwindigkeit von Ausbildung und Abfall elektrostatischer Ladungen auf Polymerfilmen und Geweben wurde ein „Tester für statisches Aufladungsvermögen", der vielseitig verwendbar ist, entwickelt. Mit diesem Instrument wurde die Bildungsgeschwindigkeit von positiven und negativen Potentialen im Bereich von 1000 bis 10000 Volt gemessen. Dabei wurde gefunden, daß oberhalb eines gewissen Minimumpotentials für den Aufbau einer Ladung auf einer Probe immer eine längere Zeit notwendig ist als für den Abfall. Die Entladungsgeschwindigkeit ist von der Größe der freien Oberfläche und vom elektrischen Widerstand abhängig. Der Ladungsverlust einer gegebenen Substanz soll durch Leitung durch das Substrat und durch Strahlung in die Atmosphäre verursacht werden. Weiterhin zeigen Polymere eine Ladungsselektivität bezüglich des Vorzeichens der verwendeten Spannung.

Ein einfacher Test zur Charakterisierung des antistatischen Verhaltens von Polymeren wurde ausgearbeitet. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Wilhelm, H. A. u. *R. A. Foos* (Ames Lab., Iowa State Coll., Station A, Ames, Ia., USA). **Eine Gegenstrom-Flüssig/Flüssig-Extraktionsapparatur.** (Ind. Engg. Chem. **51**, 633–636, 1959.)

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion spielt bei der Reinigung anorganischer Substanzen in der Atomchemie eine große Rolle. Für die Untersuchung der allgemeinen Extraktionsbedingungen an neuen Systemen und zur Darstellung größerer Mengen von reinen Produkten wurde ein brauchbarer kleiner Extraktor, der im Gegenstromverfahren arbeitet, konstruiert. Mit dieser Apparatur wurden Extraktionsverfahren zur Reindarstellung von Niob, Tantal, Zirkon, Hafnium und Yttrium ausgearbeitet. So konnte eine Menge von über 50 kg Hafnium, das weniger als 30 p. p. m. Zirkon enthielt, mit dem beschriebenen Extraktor gewonnen werden.

Auch zur Verfolgung des Verhaltens der Komponenten eines Systems während einer Mehrstufen-Gegenstromreaktion ist die Apparatur geeignet.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Schulz, G. V., D. Laue u. *O. Bodmann* (Inst. f. physik. Chemie d. Univ. Mainz). **Über ein Verfahren zur exakten Bestimmung von Diffusionskonstanten an ungereinigten Enzymen mit Hilfe des Aktivitätstests.** (Makromol. Chem. **31**, 75–87, 1959.)

Diese, eine allgemeine Anwendbarkeit versprechende Präzisionsmethode wird nach einem abgeänderten Verfahren von *Cohen* und *Bruins* durchgeführt.

Es wurde eine vierschichtige Diffusionszelle entwickelt, die aus sechs planparallelen Glasplatten mit entsprechenden Bohrungen besteht. Aus der Konzentrationsverteilung in den vier Schichten, die sich nach einer bestimmten Zeit einstellt und mit Hilfe eines biochemischen Aktivitätstestes gemessen wird, errechnet sich die Diffusionskonstante. Eine theoretische und experimentelle Untersuchung der Fehlerquellen ergibt, daß der Fehler in der dritten Schicht bei weitem am geringsten ist, so daß die drei anderen Schichten nur zur Kontrolle des Versuchsablaufes zu verwenden sind. Die aus der dritten Schicht berechneten Diffusionskonstanten sind 2–3 mal genauer als der Aktivitätstest selbst.

Als Testsubstanz wurde das Enzym Notatin verwendet, eine Glucosedehydrase, deren Diffusionskonstante von *Cecil* und *Ogston* nach der üblichen optischen Methode bestimmt wurde. Die Konzentrationsbestimmungen wurden an Hand des Sauerstoffverbrauches im *Warburg*-Apparat durchgeführt. Das Enzym wurde aus Penicillium notatum hergestellt. Ein erheblicher Überschuß von Fremdprotein hat keinen Einfluß auf die gemessene Diffusionskonstante des Notatins.

Glucosedehydrogenase aus Aspergillus hat eine wesentlich niedrigere Diffusionskonstante als Notatin. *H. Wolf* (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Knight, J. D. und *R. House* (Calif. Res. Corp., Richmond, Cal., USA). **Analyse von Mischungen oberflächenaktiver Stoffe. 1. Mitt.** (J. Amer. Oil Chem. Soc. **36**, 195–200, 1959.)

Im Gegensatz zu den meisten bekannten Untersuchungsverfahren für oberflächenaktive Stoffe bezieht sich das vorliegende auf die hydrophobe Gruppe. Die Probe wird durch siedende (215°) 93%ige Phosphorsäure zersetzt, wobei sich aus dem hydrophoben Anteil ein für den untersuchten Stoff charakteristisches Öl bildet. Das erhaltene Öl kann nach verschiedenen Methoden wie Gaschromatographie, IR-Spektrographie u. a. untersucht werden. Aus der chemischen Zusammensetzung des Öls können Schlüsse auf die Art des zersetzten oberflächenaktiven Stoffes gezogen werden. Nur aus α-Sulfofettsäuren und aus Alkylsulfonaten konnte nach dem beschriebenen Verfahren kein abtrennbares Öl erhalten werden.

H. Lange (Düsseldorf)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Brown, L. H. u. *D. D. Watson* (The Quaker Oats Comp., Barrington, Ill., USA). **Schnelles Aushärten von Phenol-Furfural-Harzen.** (Ind. Engg. Chem. **51**, 683–684, 1959.)

Um Möglichkeiten zur Beschleunigung des Härtungsvorganges bei Phenol-Furfural-Harzen zu finden, wurde der Einfluß des Herstellungsverfahrens und der Zusammensetzungsvariabeln untersucht.

Die Härtungsgeschwindigkeit wird vergrößert, wenn hochschmelzende Harze verwendet werden, die mit stark alkalischen Katalysatoren und hohen Aldehydanteilen bei Temperaturen um 100° dargestellt wurden. Phenol-Furfural-Harze in Verbindung mit Borsäure und Hexamethylentetramin härten ebenso schnell aus wie die üblichen Phenol-Formaldehydverbindungen und ergeben gehärtete Produkte mit vergleichbaren Eigenschaften.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

Andrews, E. H. (Brit. Rubber Prod. Res. Assoc., Welwyn Garden City, Herts, Großbritannien) u. *A. Walsh.* **Eine elektronenmikroskopische Untersuchung des Bruchvorganges in rußgefülltem Kautschuk.** (J. Polymer Sci. **33**, 39–52, 1958.)

Mit Hilfe eines Elektronenmikroskops wurde die Verteilung der Rußteilchen in den Riß- und Bruchflächen von verschiedenen rußgefüllten Kautschukproben untersucht. Dabei wurde festgestellt, welcher Anteil der Füllstoffteilchen in der Bruchfläche vorhanden ist und welcher Anteil durch den Gelatineabdruck in der ersten Stufe herausgerissen wird. Der letztere Anteil ist dabei ein Maß für die Adhäsion des Füllstoffes an den Kautschuk und steht in Beziehung zu der für den Bruch erforderlichen Energie. Die Messungen des Füllstoffanteiles in der Bruchfläche zeigten, daß der Bruchverlauf nicht einer wahllos durch das Material gelegten Fläche entspricht, sondern daß die Art der Füllstoffteilchen einen wesentlichen Einfluß auf den Bruchvorgang hat. Die Autoren versuchten, diesen Einfluß durch einfache physikalische Vorgänge zu erklären. *M. Cherubim* (Hannover)

Angier, D. J., R. J. Ceresa u. *W. F. Watson* (The Brit. Rubber, Prod., Res. Ass., Welwyn Garden City, Herts, Großbritannien). **Die Mastikation von Kautschuk. 8. Die Bereitung von Blockpolymeren durch mechanische Beanspruchung von Gemischen aus Polymeren und Monomeren.** (J. Polymer Sci. **34**, 699–708, 1959.)

Die Mastizierung von Polymeren ist bei Ausschluß von Sauerstoff bekanntlich vor allem auf eine mechanisch verursachte Spaltung der Makromoleküle zurückzuführen. Die Autoren haben nun untersucht, ob die bei der Spaltung vermutlich auftretenden Radikale in der Lage sind, die Polymerisation eines beigemischten Monomeren anzuregen, Sie mastizierten zu diesem Zweck Gemische aus einem Polymeren, wie z. B. Polymethacrylsäuremethylester oder Polystyrol, und einem Monomeren, wie z. B. Methacrylsäure, Methacrylsäuremethylester, Styrol, Acrylnitril oder Vinylacetat und stellten die Menge des polymerisierten Monomeren fest. Da sich bei den Untersuchungen zeigte, daß der Polymerisationsverlauf von der Schubgeschwindigkeit, der Temperatur und der Monomerenkonzentration abhängig ist, kann man annehmen, daß die beobachtete Polymerisation tatsächlich durch Radikale bewirkt wird, die bei der mechanischen Spaltung des Polymeren entstanden sind. Eine Trennung der Blockpolymeren von den Homopolymeren durch fraktionierte Fällung nach der Mastizierung zeigte, daß die Blockpolymeren keinesfalls viele Segmente des jeweiligen Polymeren enthielten. Von den beiden Polymeren wurde der Polymethacrylsäureester bei der Mastizierung leichter gespalten als das Polystyrol.

M. Cherubim (Hannover)

Arnold, P. M., G. Kraus u. *H. R. Anderson* (Phillips Petrol. Comp., Bartlesville, Okla., USA). **Beitrag zur Vulkanisation von Butadien-Styrol-Kautschuk durch Gamma-Bestrahlung.** (Kautschuk u. Gummi **12**, WT 27–WT 32, 1959. Vortrag, gehalten auf der Tagung der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft 1958, 7.–10. Mai in Köln).

Butadien-Styrol-Mischpolymerisate wurden der Gammastrahlung verbrauchter Kernbrennstoffelemente, deren Alter zwischen drei und dreißig Tagen lag, ausgesetzt. Die dabei erzielten Vernetzungen, die mittels der Quellungen in *n*-Heptan abgeschätzt wurden, waren den Strahlendosen proportional. Eine Berechnung der Vernetzungsausbeute, d. i. die pro 100 MeV erzeugte Anzahl der Vernetzungen, ergab erwartungsgemäß, daß die mit hocharomatischen Ölen gefüllten Polymerisate besonders widerstandsfähig gegen γ-Strahlen sind. Das Verhältnis zwischen der Vernetzung und der auf Grund der Theorie von *Tobolsky* aus der Spannungsrelaxation ermittelten Spaltung lag – in befriedigender Übereinstimmung mit Versuchen von *Charlesby* – nahe bei 7, verringerte sich aber, wenn Sauerstoff zugegen war. In den meisten physikalischen Eigenschaften unterschieden sich die Gammavulkanisate nicht wesentlich von Schwefelvulkanisaten. Der Hauptunterschied lag in der besseren Alterungsbeständigkeit der Gammavulkanisate, die wohl auf das Fehlen einer ungünstig wirkenden Nachvulkanisation zurückzuführen ist. Durch Zusatz von Schwermetallfüllstoffen, besonders wenn ihre Teilchengröße klein war, wurde die Vulkanisation durch Gammastrahlen sehr gefördert, und die große notwendige Strahlendosis konnte auf diesem Wege herabgesetzt werden. *M. Cherubim* (Hannover)

Blokh, G. A. u. *A. G. Yaroshevich* (F. E. Derezhinskii Inst. für Chem. Technol., Dnjepropetrovsk, Rußland). **Die Reaktion zwischen aktivem Ruß und Schwefel während der Vulkanisation.** (Fortschr. Akad. Wiss. der USSR, Phys. Chem. Abt. **116**, 583–586, 1957. Vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 118–122, 1959.)

Die Verstärkung von Kautschuk wird vielfach durch physikalische Adsorptionsvorgänge, bei denen sich an der Rußoberfläche unter Umständen feste Kautschukfilme bilden, neuerdings aber auch häufig durch chemische Vorgänge, bei denen Gruppierungen wie —OOH, —OH, —COOH, $\rangle$CO und auch $\rangle$C=C$\langle$ an der Rußoberfläche in Aktion treten sollen, erklärt. Die Autoren sind der Meinung, daß bei der Schwefelvulkanisation auch der Schwefel und die Beschleuniger die Ruß-Kautschuk-Bindung beeinflussen. Beim Erhitzen von Ruß mit Schwefel und Beschleunigern fanden sie, daß ein Teil des Schwefels chemisch an den Ruß gebunden wurde, denn er war auch bei 600stündiger Kaltextraktion mit Benzol nicht aus dem Ruß zu extrahieren. Die bei der Hitzevorbehandlung an der Rußoberfläche gebildeten Schwefelverbindungen verminderten die Kautschukadsorption an der Rußoberfläche, erhöhten jedoch die Festigkeit der vorbehandelten Vulkanisate. Die Autoren nehmen an, daß über die entstandenen Ruß-Schwefel-Verbindungen, die wahrscheinlich auch polysulfidische Strukturen enthalten, Ruß mit in die Vernetzungsstellen der Vulkanisate eingebaut wird.

M. Cherubim (Hannover)

Biggs, B. S. (Sandia Corp., Albuquerque, N. M., USA). **Der Schutz von Kautschuk gegen die Alterung durch atmosphärisches Ozon.** (Rubber Chem. Technol. **31**, 1015–1034, 1958.)

Der Autor gibt an Hand zahlreicher Literaturzitate einen Überblick über den gegenwärtigen Stand der Forschungen auf dem Gebiet der Antiozonantien. Nach einer kurzen Einführung werden (a) der Mechanismus des bei der Ozonalterung auftretenden Crackvorganges, (b) die dadurch bedingten physikalischen Änderungen, (c) die Apparaturen zum Testen des Ozonwiderstandes und zur Bestimmung der Ozonkonzentrationen, (d) die schädlichen Auswirkungen des Ozonangriffes, (e) der Eigenwiderstand der verschiedenen Polymeren gegen Ozon und (f) die Antiozonantien und gegen Ozon schützenden Zusätze (wie z. B. Wachse) behandelt. Weiterhin wird auch der Mechanismus der Wirkung der Antiozonantien diskutiert.

M. Cherubim (Hannover)

Bueche, F. (Physics Deptm., University of Wyoming, Laramie, Wyo., USA). **Die Zugfestigkeit von gefüllten GRS-Vulkanisaten.** (J. Polymer Sci. **33**, 259–271, 1958.)

Die Zugfestigkeiten von Vulkanisaten aus Hoch- und Tieftemperatur-GRS (SBR)-Kautschuken mit verschiedenen Füllstoffen, wie HAF-Rußen, $CaCO_3$ oder GRS mit hohem Styrolgehalt, wurden in Abhängigkeit von der Konzentration des Füllstoffes, der Temperatur und dem Vernetzungsgrad untersucht. Dabei wurde – in Übereinstimmung mit einer früher aufgestellten Theorie – gefunden, daß 1. die Zugfestigkeit mit dem Füllstoffgehalt ansteigt, was man wohl darauf zurückführen kann, daß die Füllstoffteilchen die beim Bruch einer Bindung auftretende Belastung besser verteilen, daß 2. die Polymerenketten gut an der Oberfläche der Füllstoffe haften müssen, wenn diese wirksam sein sollen, und daß 3. die Abnahme der Wirksamkeit der Füllstoffe bei Temperaturerhöhung eine unmittelbare Folge des Adhäsionsvermögens bei steigender Temperatur ist.

M. Cherubim (Hannover)

Cooper, W., G. Vaughan, S. Miller u. *M. Fielden* (Forschungszentrum der Dunlop, Birmingham, Großbritannien). **Pfropfpolymere aus Naturkautschuklatex bei Anregung durch sichtbare, ultraviolette und γ-Strahlen.** (J. Polymer Sci. **34**, 651 bis 670, 1959.)

Aus Naturkautschuklatex und Methacrylsäuremethylester wurden durch Einwirkung von sichtbarer, ultravioletter und γ-Strahlung Pfropfpolymere hergestellt. Dabei wurde untersucht, welchen Einfluß die Monomerenkonzentration, die Temperatur, die Strahlungsintensität und – im Falle der photochemischen Anregung – die Konzentration des Photosensibilisators auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und das Molekulargewicht haben. Die Untersuchungen ergaben unter anderem, daß der Anteil an Pfropfpolymerem am Anfang sehr hoch ist, sich aber mit steigendem Umsatz und bei erhöhter Monomerenkonzentration verringert, daß die photochemisch gestartete Pfropfung von der Temperatur und vom Photosensiblisator abhängt, während bei Anregung durch γ-Strahlen der Pfropfpolymerenanteil temperaturunabhängig ist, und daß die Molekulargewichte des freien und des aufgepfropften Methacrylatpolymeren, außer bei niedriger Monomerenkonzentration, sehr ähnlich sind. Interessant ist, daß die Molekulargewichte bei Änderung aller Reaktionsbedingungen außer der Monomerenkonzentration konstant bleiben. Eine Schätzung der Strahlungsausbeute zeigte, daß die photochemische und die γ-Bestrahlung energetisch von vergleichbarer Wirksamkeit sind.

M. Cherubim (Hannover)

Dogadkin, B. A. (Moskau, Rußland). **Vulkanisat-Strukturen und deren Umwandlungen während der Vulkanisation, thermo-mechanischer Einwirkung und der Ermüdung.** (Kautschuk u. Gummi **12**, WT 5–WT 10, 1959. Vortrag, gehalten auf der Tagung der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft 1958, 7.–10. Mai in Köln.)

In dem vorliegenden Bericht werden die Bindungsbildung bei der Vulkanisation und die Umwandlungen der Bindungen bei thermischer und thermochemischer Behandlung sowie Ermüdung der Vulkanisate behandelt. Die Bindungsverhältnisse wurden untersucht, indem einmal der Isotopenaustausch zwischen gebundenem und elementarem Schwefel und zum anderen die Spannungsrelaxation, deren Geschwindigkeitskonstante als Meßwert für die Beständigkeit der Vernetzungen gelten kann, gemessen wurden. Aus dem Verhalten der unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Vulkanisate konnte gefolgert werden, daß die durch Bestrahlung vulkanisierten Mischungen C—C- und C—O—C-Bindungen, die mit Thiuramdisulfid (ohne Schwefel) vulkanisierten vorwiegend C—C- und C—S—C-Bindungen und die mit Schwefel und Diphenylguanidin vulkanisierten Mischungen beträchtliche Mengen an polysulfidischen Bindungen enthalten. Die polysulfidischen Bindungen gruppieren sich allerdings im Verlaufe der Vulkanisation, wie man aus der Abnahme des Schwefelaustausches entnehmen kann, um, wobei auch das Relaxationsverhalten der Vulkanisate geändert wird. Eine Rolle bei dieser Umgruppierung können Aktivatoren, wie Zinkoxid, oder gegebenenfalls Zerfallsprodukte von Beschleunigern, wie z. B. Amine, spielen. Durch die Art und die Verteilung der Querverbindungen wird verständlicherweise auch das Ermüdungsverhalten der Vulkanisate wesentlich beeinflußt.

M. Cherubim (Hannover)

Duffey, D. (Univ. of Maryland, College Park, Md., and Naval Res. Lab., Washington, D. C., USA). **Das Verhalten von Polyvinyl-methyläther-elastomeren bei der Einwirkung von Strahlen hoher Energie.** (Ind. Eng. Chem. **50**, 1267–1272, 1958.)

Polyvinyl-methyläther können durch Elektronen- oder γ-Strahlen zu elastischen Produkten von beachtlichen Festigkeiten vernetzt werden, sofern ausreichende Strahlungsdosen (von etwa 40 Megarad) angewendet und den Polyvinyläthern Füllstoffe zugesetzt werden. Für die begünstigende Wirkung der Füllstoffe, die ausgeprägter ist als bei den chemischen Vulkanisationen, scheint dabei vor allem die Art des Füllstoffes, weniger seine Teilchengröße maßgebend zu sein. Sehr feindisperse Kieselsäurefüllstoffe waren weniger wirksam als gröberdisperse Ruße oder Magnesiumoxyde. Möglicherweise entstehen durch die hohen Strahlungsenergien Polyvinyläther-Füllstoff-Bindungen. Bei sehr hohen Strahlungsenergien tritt, wie auch bei anderen organischen Stoffen, eine Zerstörung des Materials ein. Die Vernetzung durch Bestrahlung sollte auch bei anderen Polymeren, bei denen eine Vernetzung auf chemischem Wege nur schwer zu erreichen ist, möglich sein. Bemerkenswert ist bei den Polyvinyläthern die gute Festigkeit der mit

Elektronen bestrahlten Produkte, wenn auch bei dicken Proben verständlicherweise nur γ-Strahlen anwendbar sind. *M. Cherubim* (Hannover)

Kobryner, W. u. *A. Banderet* (Forschungszentrum für makromolekulare Verbindungen, Straßburg, Frankreich). **Über das Pfropfen von Heveakautschuk mit Polymethacrylsäuremethylester.** (J. Polymer Sci. **34**, 381–396, 1959.)

Bei der Polymerisation von Methacrylsäuremethylester in Gegenwart von Naturkautschuk und bei Anwesenheit eines peroxydischen Katalysators bildet sich neben Polymethacrylsäuremethylester (PMM) auch ein Pfropfpolymeres aus den beiden polymeren Komponenten. Den Autoren gelang es, das Reaktionsgemisch zu analysieren, indem sie zunächst das freie PMM abtrennten und sodann die gepfropften Methacrylatzweige, durch oxydative Zerstörung der Polyisoprenketten mittels Ozon, von ihren Polyisoprenstämmen befreiten. Die Molekulargewichte des freien und des aufgepfropften Polymethylmethacrylates wurden dann viskosimetrisch bestimmt. Die Ergebnisse der Versuchsserie, bei der die zugesetzten Mengen an Kautschuk, Monomeren und Katalysator systematisch verändert wurden, zeigten unter anderem, daß zwar die Länge der gepfropften Zweige, nicht aber ihre Anzahl beliebig verändert werden kann, und daß die Ketten des freien PMM immer länger waren als die des gepfropften PMM. Auf Grund der Resultate wurde ein Reaktionsmechanismus aufgestellt, wonach die Pfropfung nur durch eine Reaktion zwischen Polyisoprenradikalen und den wachsenden Polymethacrylatketten stattfinden kann. *M. Cherubim* (Hannover)

Merrett, F. M. (Brit. Rubber Prod. Res. Ass., Welwyn Garden City, Herts, England). **Die Trennung und Charakterisierung von Pfropfcopolymeren des Naturkautschuks.** (Publ. Nr. 224 of the Brit. Rubber Prod. Res. Assoc; Vgl. Rubber Chem. Technol. **31**, 819–828, 1958.)

Pfropfpolymere aus Naturkautschuk und Vinylpolymeren, besonders solche, bei denen die Stammkette ein Molekulargewicht von etwa 200000 und die Seitenketten Molekulargewichte zwischen 2000 und 5000 hatten, wurden auf ihre Löslichkeiten untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Löslichkeitsverhältnisse bei Pfropfcopolymeren des Kautschuks mit Styrol- und Methylmethacrylat-Seitenketten etwa von gleicher Art sind. Durch das Aufpfropfen der leichter löslichen Seitenketten wird die Löslichkeit des Kautschuks in Benzol-Methanol-Gemischen (mit steigendem Methanolgehalt) beträchtlich erhöht. Der gepfropfte Kautschuk fällt bei dem entsprechenden Methanolzusatz zu seiner benzolischen Lösung nicht mehr aus, sondern bleibt in Lösung, wobei allerdings die echte Lösung sehr bald in eine kolloide Lösung übergeht. Die Löslichkeitsverhältnisse gestatten eine Trennung der Pfropfcopolymeren von den homopolymeren Komponenten. Mit der Löslichkeit ändert sich auch die Viskosität, während der osmotische Druck unverändert bleibt. *M. Cherubim* (Hannover)

Merrett, F. M. (Brit. Rubber Prod. Res. Ass., Welwyn Garden City, Herts, England). **Pfropfpolymere mit bestimmten Molekülkonfigurationen.** (J. Polymer Sci. **24**, 467–477 (1957). Vgl. Rubber Chem. Technol. **31**, 829–837, 1958.)

Pfropfpolymere aus Naturkautschuk und Methylmethacrylat, die auf die bekannte Weise in Lösung oder aus Latex hergestellt wurden, sind in Benzol löslich. Fügt man zu einer solchen Lösung Methanol hinzu, dann bleiben die Methacrylketten weiterhin in Lösung, während die Kautschukketten ausgefällt werden. Da jedoch die beiden Komponenten miteinander chemisch verbunden sind, kann es nicht zu einer wirklichen Phasentrennung, sondern nur zu einer Bildung von Mikrophasen kommen. Die unlöslichen Kautschukketten klappen zusammen, werden aber durch die löslichen und daher weiterhin gestreckt bleibenden Acrylatketten kolloidal in Lösung gehalten. Fügt man an Stelle von Methanol Petroläther zu der benzolischen Lösung des Pfropfpolymeren, dann tritt der umgekehrte Fall ein, daß die Acrylatketten unlöslich werden und durch die anhängenden und gestreckt bleibenden Kautschukketten kolloidal in Lösung bleiben. Wesentlich ist nun, daß man beim Eindampfen der kolloiden Lösungen im ersten Falle harte, im zweiten Falle aber weiche kautschukähnliche Trockenrückstände erhält, und daß auch die anderen physikalisch-technischen Eigenschaften jeweils durch die physikalischen Eigenschaften der gelöst und daher gestreckt bleibenden polymeren Komponente des Pfropfpolymerisates bestimmt werden. *M. Cherubim* (Hannover)

Priklonskaya, N. V. (Staatl. Planungsinst. für die Kautschukind., Rußland). **Die Bedeutung der Mischungsgeschwindigkeit für den Mischvorgang beim Kautschuk.** (Kauchuk i. Rezina, Nr. 4, 9–19, 1957. Vgl. Rubber Chem. Technol. **31**, 907–924, 1958.)

An einem kleinen Mischer mit einer Kapazität von 2 Ltr. wurden die Einflüsse der Mischtemperatur, der Rotorgeschwindigkeit, des Mischdruckes und der Art der Füllstoffe auf die Geschwindigkeit des Mischvorganges und den Verteilungsgrad der Zusätze untersucht, sowie der Einfluß der Mischtemperatur auf die Eigenschaften der Mischung und der daraus hergestellten Vulkanisate. Die Dispersität der eingemischten Ruße stieg natürlich mit der Mischzeit an, änderte sich jedoch bei zunehmender Temperatur erst oberhalb von 140°, wobei sie durch die niedrigere Viskosität des Kautschuks abnahm. Eine Erhöhung des Mischdruckes wirkte sich bei niedriger Temperatur günstig aus, und alles in allem scheint es auf Grund der gewonnenen Erfahrungen zweckmäßig zu sein, bei großer Rotorgeschwindigkeit und erhöhtem Mischungsdruck zu arbeiten, da dadurch die Mischungszeiten erniedrigt werden können. Der durch Prävulkanisation gebundene Schwefelanteil ist natürlich um so größer, je höher die Mischtemperatur ist. *M. Cherubim* (Hannover)

Van Pul, B. I. C. F. (Rubber Res. Inst. T.N.O., Delft, Niederlande). **Der Ozonwiderstand von Naturkautschukvulkanisaten. 1. Eine Apparatur für Untersuchungen bei niedrigen Ozonkonzentrationen.** (Trans. Inst. Rubber Ind. **34**, 28–36, 1958. Vgl. Rubber Chem. Technol. **31**, 866–873, 1958.)

Es wird eine Apparatur beschrieben, die es gestattet, den Ozonwiderstand von Kautschukproben bei konstanten Ozonkonzentrationen zwischen 5 und 50 · 10^{-8} cm^3 pro cm^3 Luft und Temperaturen zwischen 20° und 100° zu prüfen.
M. Cherubim (Hannover)

Schallamach, A. (The Brit. Rubber Prod. Res. Assoc., Welwyn Garden City, Herts. England). **Friktion und Abrieb von Kautschuk.** ((Wear **1**, 384–417, 1958. Vgl. Rubber Chem. Technol. **31**, 982–1004, 1958.)

In der Arbeit werden die wesentlichen Faktoren aufgezeigt, die für die Friktion und den Abrieb von Vulkanisaten verantwortlich gemacht werden können. Experimentell spricht vieles dafür, daß die Kautschukfriktion in ihrem Charakter dem viskosen Fließen ähnlich ist und daher – im Gegensatz zur Friktion fester Stoffe – nicht notwendig von Abriebvorgängen begleitet wird. Die Kräfte bei der Kautschukfriktion sind proportional der wirklichen Oberfläche des Kontaktes, wobei diese Kontaktoberfläche durch die elastischen Verformungen der rauhen Stellen an der Kautschukoberfläche bestimmt wird. – Der Abrieb des Kautschuks ist demgegenüber auf eine mechanische Beanspruchung der Kautschukoberfläche durch Zugkräfte, die von den rauhen Stellen der Fahrbahn ausgehen, zurückzuführen. Dabei können an der Reifenoberfläche sogenannte Abriebflächen gebildet werden, deren Abrieb höher ist als derjenige der unveränderten Reifenoberfläche. Auf die Bildung solcher Abriebflächen können auch die unterschiedlichen Ergebnisse bei verschiedenen Testbedingungen zur Bestimmung des Abriebs zurückgeführt werden. – Bei der theoretischen Behandlung des Abriebs konnte qualitative Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Daten erreicht werden. *M. Cherubim* (Hannover)

Scheele, W. u. *K. H. Hillmer* (Kautschukinst. a. d. TH. Hannover). **Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 23. Mitt. Die chemische Kinetik der Vulkanisations-Reaktionen und die physikalisch-technischen Eigenschaften der Vulkanisate (I).** (Kautschuk u. Gummi **12**, WT 1 bis WT 4, 1959.)

Bei früheren Untersuchungen wurde gefunden, daß bei der Thiuramvulkanisation eine Geschwindigkeitsgleichheit zwischen der Dithiocarbaminatbildung und dem zeitlichen Verlauf der reziproken Gleichgewichtsquellung besteht. Die reziproke Gleichgewichtsquellung ist aber bei Anwendung eines geeigneten Lösungsmittels ein Maß für den Vernetzungsvorgang, und es schien daher angebracht, festzustellen, ob etwa auch der Verlauf der Spannungswerte (Moduli) dem Vernetzungsvorgang bei der Thiuramvulkanisation entspricht. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigten, daß die Spannungswerte bei konstanter Dehnung einen von der Temperatur unabhängigen Grenzwert erreichen, und daß die Kinetik der zeitlichen Zunahme der Spannungswerte der Kinetik des Vernetzungsvorganges, d. h. der Änderung der reziproken Gleichgewichtsquellung entspricht. Beide Vorgänge gehorchen, nach Beendigung einer Anfangsverzögerung, dem Zeitgesetz 1. Ordnung und sind geschwindigkeitsgleich. Aus den Temperaturabhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten der beiden Vorgänge ließ sich eine Aktivierungsenergie von 22 kcal/Mol errechnen, die in guter Übereinstimmung mit der Aktivierungsenergie der Dithiocarbaminat-Bildung bei der Thiuramvulkanisation ist. *M. Cherubim* (Hannover)

Semon, W. L., D. Craig, R. B. Fowler, F. A. Regenass, H. Tucker, J. A. Yanko, J. J. Shipman u. *R. F. Belt* (B. F. Goodrich Res. Center, Brecksville, O., USA). **Perdeuterierter SN-Kautschuk.** (Science **128**, 359, 1958. Vgl. Rubber Chem. Technol. **31**, 847–848, 1958.)

Aus Aceton-d_6, das aus Aceton-h_6 und D_2O in Gegenwart von K_2CO_3 gewonnen worden war, und aus Acetylen-d_2, das aus Calciumcarbid und D_2O gewonnen worden war, wurde über das entsprechende Methylbutinol, das partiell deuteriert und mit Al_2O_3 dehydratisiert wurde, Isopren-d_8 hergestellt. Die Polymerisation dieses perdeuterierten Isoprens in Gegenwart von Titantetrachlorid und Triisobutyl-h_{27}-aluminium als Katalysatoren in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln erfolgte langsamer als die des Isoprens-h_8 und führte zu höheren Molekulargewichten. Die Eigenschaften des deuterierten Kautschuks und seines Thiuramvulkanisats werden beschrieben.
M. Cherubim (Hannover)

Tinyakova, E. I., E. K. Khrennikova, B. A. Dolgoplosk, V. N. Reikh u. *T. G. Zhuravleva* (Inst. für Makromol. Verbindg. der Akad. der Wissensch., und S. V. Lebedev-Inst. für Synthesekautschuk, Rußland). **Die Rolle von Oxydations-Reduktions-Systemen bei der Vulkanisation mit Schwefel.** (Žurnal obščej. Chim. **26**, 2767–2776, 1956; vgl. Rubber Chem. Technol. **32**, 220–230, 1959.)

Wie die Autoren fanden, können Trichlor-thiophenol und andere Mercaptane mit Schwefeldioxyd eine Gelierung, d. h. eine Vernetzung von Butadienkautschuklösungen in Xylol hervorrufen, ohne daß dabei elementarer Schwefel ausfällt. Man kann daher annehmen, daß auch bei der *Peachey*-Vulkanisation nicht die Bildung des elementaren (aktiven) Schwefels entscheidend für den Vulkanisationsvorgang ist, sondern daß die Vulkanisation im einen wie im anderen Falle gemäß: $SO_2 + H_2S$ (bzw. RSH) $\rightarrow$ *S$\diagdown\!\!\diagup$$^{O}_{OH}$ + *SH (bzw. *SR) verläuft und die dabei auftretenden radikalischen Zwischenstufen wesentlich für das Eintreten einer Vernetzung sind. Analog wird nun von den Autoren auch die Wirksamkeit der üblichen Schwefel-Beschleuniger-Systeme auf einen Redoxvorgang, in dessen Verlauf Radikale entstehen, zurückgeführt. Der Beschleuniger, z. B. Äthylendiamin oder Monoäthanolamin, greift den Schwefelring reduzierend an: $DH_2 + S_8 \rightarrow D + HS_8H$, die dabei gebildeten Polyschwefelwasserstoffe zerfallen gemäß: $H_2S_z \rightarrow 2\ *S_yH$, und die so entstandenen Radikale leiten dann die Vulkanisation ein. Für diese Ansicht spricht, daß z. B. Äthylendiamin schon bei 80°, also unterhalb der erforderlichen Vulkanisationstemperatur (100°–140°), mit Schwefel unter Schwefelwasserstoffbildung reagiert und daß Polyschwefelwasserstoffe nachgewiesenermaßen bereits bei niedrigen Temperaturen zerfallen. Auf Grund dieser Anschauungen behaupten die Autoren, daß nicht nur die organischen Basen, Dithiocarbaminate usw. Beschleuniger der Schwefelvulkanisation sind, sondern allgemein reduzierend wirkende Verbindungen, wie z. B. auch Glucose, Fructosen und Benzoin. Ist kein Beschleuniger anwesend, so soll der polymere Kohlenwasserstoff selbst das Reduktionsmittel darstellen, und bei einigen Beschleunigern, wie z. B. Thiuramdisulfiden, Dibenzothiazolyldisulfid oder Sulfenamid, sollen sich die auslösenden Radikale schon durch den Zerfall des Beschleunigers bilden können.
M. Cherubim (Hannover)

Voyutskii, S, S. u. *R. M. Panich* (M. V. Lomonossow-Inst. für Feinchemikalientechnol., Moskau, Rußland). **Die Stabilitäten von Hochpolymeren-latices und ihre elektrokinetischen Potentiale.** (Uspekhi Khimii **25**, 57–90, 1956. Vgl. Rubber Chem. Technol. **31**, 1105–1141, 1958.)

Zur Erklärung der Stabilität kolloider Lösungen können je nach dem vorliegenden System Aufladungen der dispergierten Teilchen, wie z. B. durch Ionenadsorptionen an ihrer Oberfläche, oder ungeladene Oberflächenfilme, wie sie z. B. durch Hydratationen oder gelartige Niederschläge entstehen können, herangezogen werden. Die sich abstoßenden Ladungen und schützenden Filme verhindern, daß die in *Brown*scher Bewegung befindlichen Teilchen koagulieren. Sofern es nicht zu große Ladungen der Teilchen sind, die die Stabilisierung bewirken, kann man annehmen, daß zwischen dem elektrokinetischen Potential der dispergierten Teilchen und der Stabilität des betreffenden Kolloids eine Beziehung besteht. Zum Studium dieses Zusammenhanges erschienen den Autoren die Latices von natürlichen und synthetischen Kautschuken als besonders geeignet, da hier die Stabilisierung der Teilchen in erster Linie durch elektrische Doppelschichten bewirkt werden dürfte, und sie untersuchten, in welcher Weise das elektrokinetische Potential von der Verdünnung, von der Stabilisatorkonzentration, von der Temperatur, von der Lagerungszeit der Latices, vom p_H-Wert und von der Elektrolytkonzentration abhängt. Die bei den Untersuchungen gefundenen Zusammenhänge zwischen elektrokinetischem Potential bzw. elektrophoretischer Beweglichkeit einerseits und der Stabilität andererseits werden verständlich gemacht, indem an der Oberfläche der Teilchen eine etwa 40 Å dicke Doppelschicht, die vor allem aus Proteinen besteht, angenommen wird. Die Ladung dieser Doppelschicht, die natürlich vom p_H-Wert des Dispersionsmittels abhängt, steht in einer Beziehung zur Stabilität der Teilchen. Bei den Latices synthetischer Kautschuke ist die Struktur der Doppelschicht weniger kompliziert als beim natürlichen Latex, da im ersten Falle genau bekannte Stabilisatoren, wie Fettsäureseifen, Sulfonsäuren und ihre Salze vorhanden sind. Diese werden an der Oberfläche der dispergierten Teilchen so adsorbiert, daß ihr hydrophober Teil dem Kautschukteilchen, ihr hydrophiler Teil dem Serum zugewendet ist. Die so entstehende Doppelschicht bewirkt durch ihre Aufladung auch schon dann eine Stabilisierung, wenn die Teilchenoberfläche nur zu 40 bis 60% damit bedeckt ist, woraus man schon entnehmen kann, daß die Stabilität der Teilchen durch die Bildung der elektrischen Doppelschicht und nicht etwa durch gelähnliche Schalen um die Teilchen bewirkt wird. Neben eigenen Untersuchungen werden von den Autoren auch die Arbeiten zahlreicher anderer Autoren zitiert und erörtert. *M. Cherubim* (Hannover)

Watson, J. W. u. *R. Jervis* (Birmingham/Großbritannien). **Die Bedeutung von freien Radikalen für den Verstärkungsvorgang.** (Kautschuk u. Gummi **12**, WT 11–WT 20, 1959. Vortrag, gehalten auf der Tagung der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft 1958, 7.–10. Mai in Köln.)

Setzte man Kautschukmischungen Ruß oder aktive Kieselsäuren zu, dann zeigten die aus diesen Mischungen gewonnenen Vulkanisate nicht nur eine größere Steifheit, sondern auch eine verbesserte Kerbzähigkeit, eine größere Zerreißfestigkeit und einen erhöhten Abriebwiderstand. Diese sogenannte Verstärkerwirkung hat man nun auf mancherlei Weise zu erklären versucht. Vielfach hat man sie in einen engen Zusammenhang zu der Bildung des sogenannten Bound-Rubber gebracht, die darin besteht, daß ein Teil des Kautschuks während des Walzens, offenbar durch eine Radikalreaktion mit dem Füllstoff unlöslich in Benzol oder ähnlichen Lösungsmitteln wird. Eine eindeutige Beziehung zwischen dem Bound-Rubber-Gehalt und der Verstärkerwirkung eines Füllstoffes konnte jedoch bisher nicht gefunden werden, und die Autoren gelangten bei ihren Untersuchungen zu der Auffassung, daß der Bound-Rubber-Anteil vielfach proportional der spezifischen Oberfläche ist, folglich aber die Verstärkerwirkung der Ruße auch nicht besser kennzeichnet als die spezifische Oberfläche. Man kann also ebensogut eine physikalische Adsorption für die Verstärkerwirkung verantwortlich machen, und das um so mehr, als Radikalzusätze das Zug-Dehnungsverhalten der unvulkanisierten Mischungen nicht beeinflußten, sondern nur das Verhalten der vulkanisierten Mischungen. Die Radikalreaktionen, die zusätzlich zur Adsorption zur Verstärkung beitragen, scheinen nicht während des Walz- und Mastiziervorganges, sondern erst während der Vulkanisation stattzufinden. *M. Cherubim* (Hannover)

Westlinning, H. **Neuere Arbeiten über Misch-Verfahren und Dispersion von Aktivrußen in Naturkautschuk.** (Kautschuk u. Gummi **12**, WT 41 bis WT 46, 1959. Vortrag, gehalten auf der Tagung der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft 1958, 7. bis 10. Mai in Köln.)

In einer früheren Arbeit (*Westlinning, H.*, Kautschuk u. Gummi **10**, WT 258–WZ 268, 1957) war gezeigt worden, daß es bei der Herstellung von ISAF-Mischungen zur Erzielung einer guten Rußverteilung zweckmäßig ist, ein Zweistufen-Mischverfahren anzuwenden, bei dem der Kautschuk zunächst bis zur Erreichung des erwünschten Plastizitätsgrades vormastiziert, dann abgekühlt und erst danach im Mischaggregat eingemischt wird. In der vorliegenden Veröffentlichung wird nun über weitere Ergebnisse berichtet, die bei Anwendung dieses Zweistufen-Mischverfahrens erhalten wurden, sowie über Ergebnisse, die nach dem sogenannten Durchmisch-Verfahren, bei dem der Rohkautschuk im Innenmischer bis zur gewünschten Plastizität mastiziert und dann ohne zwischenzeitliches Ausfahren eingemischt wird, erzielt wurden. *M. Cherubim* (Hannover)

Wood, L. A. (Nat. Bureau of Standards, Washington, D. C., USA). **Die Kautschukelastizität.** (Rubber Chem. Technol. **31**, 959–981, 1958. Die Arbeit entspricht, von kleinen Änderungen abgesehen, einer in J. Washington Acad. of Sci. **47**, 281–299, 1957 erschienenen Abhandlung.)

Die wesentlichen Merkmale natürlicher und synthetischer Kautschuke sind bekanntlich ihre hohe Dehnbarkeit und die bei der Ausdehnung auftretende starke rückziehende Kraft. Trägt man die Spannung über der Dehnung auf, dann erhält man keine dem *Hooke*schen Gesetz entsprechende Linearität, sondern zunächst einen nachlassenden Anstieg der Spannung mit der Dehnung, dann einen Bereich, in dem die Spannung etwa konstant bleibt, und bei hohen Dehnungen schließlich einen sehr starken Spannungsanstieg, da sich dann die langen Polymerenketten parallel ausrichten und kristalline Bereiche bilden, die bis zu 40% des Kautschuks ausmachen können und eine Versteifung des Kautschuks bewirken. Das Auftreten solcher kristallinen Bereiche kompliziert natürlich die Verhältnisse, und der Autor hat sich daher bei seiner Erörterung der Kautschukelastizität auf den ersten

der genannten Bereiche des Spannungs-Dehnungs-Diagramms beschränkt, in dem sich der Kautschuk noch annähernd wie eine amorphe Substanz verhält und die Polymerenketten wahllos verteilt sind. Der Autor fand bei seinen Untersuchungen, daß dieser Kurvenbereich bei den meisten einfacheren Naturkautschukvulkanisaten und drei untersuchten synthetischen Kautschuken einen ähnlichen Verlauf zeigt, der durch die Gleichung

$$F/M = (L^{-1} - L^{-2}) \exp A\,(L - L^{-1})$$

beschrieben werden kann, wobei F die Spannung, L das Verhältnis der Länge des gedehnten zur Länge des ungedehnten Kautschuks, M eine Konstante, die von der Art des Kautschuks, dem Vulkanisationsgrad und der Kriechzeit abhängt, und A eine Konstante mit einer Größe bei 0,38 bedeutet. Als Ursache für die rückziehende Kraft kann man das Bestreben der langen beweglichen Molekülketten, in einen statistisch wahrscheinlicheren Zustand überzugehen, ansehen, und aus Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen lassen sich daher Entropiewerte und daraus Dehnungsenergien ableiten. *M. Cherubim* (Hannover)

Zapp, R. L. (Esso Res. and Eng. Comp., Linden, N. J., USA). **Dynamische Eigenschaften von Butylkautschuk-Vulkanisaten und deren Anwendung.** (Kautschuk u. Gummi **12**, WT 36–WT 41, 1959.)

Vulkanisate aus Butylkautschuk können dynamische Weichheit mit guter Stoßdämpfung vereinigen und daher zur Herstellung von vielen technischen Artikeln, wie z. B. von Stoßdämpfern bei Autos und Eisenbahnkupplungen, geeignet sein. Ihre Bindung mit Stahl ist durch ein im Handel erhältliches Haftmittel, ihre Bindung mit Messing durch Kombination aus Butylkautschuk und polaren Elastomeren, insbesondere Hypolan, erleichtert worden. *M. Cherubim* (Hannover)

Goren, M. B. (Kerr-McGee Oil Industr., Oklahoma City, Okla., USA). **Regenerierungsverfahren für vergiftete Ionenaustauscherharze.** (Ind. Engg. Chem. **51**, 539–542, 1959.)

Die Gewinnung von Uran durch Ionenaustauschprozesse führte zu Vergiftungsproblemen bei Ionenaustauscherharzen, die durch irreversible Sorption von Substanzen, die sich in geringen Mengen in den Laugen vorfinden, verursacht werden. Im Gebiet der Colorado Plateaus sind Mo, Zr, Ti und Phosphat die wichtigsten Austauschergifte.

Die ursprünglichen Eluierungs- und Ladungseigenschaften der Austauscherharze können auf wirtschaftliche Weise durch abwechselnde Behandlung mit starken Säuren und mittelstarken Alkalien wiedergewonnen werden, wobei sich die alkalische Behandlung als erster Schritt als sehr vorteilhaft herausstellte. Bei der ziemlich drastischen Regenerierung der Harze treten keine Abbaueffekte auf, so daß man dieses Verfahren wohl allgemein bei Austauschervergiftungen anwenden kann.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Grubhofer, N. (Max-Planck-Inst. für mediz. Forsch. Heidelberg). **Elektrostatische Wechselwirkung zwischen gegensinnig geladenen Ionenaustauscherteilchen.** (Angew. Chem. **71**, 215–217, 1959.)

In Labor und Technik werden häufig Mischungen von Anionen- und Kationenaustauschern in der OH^-- bzw. H^+-Form zum Entsalzen von Wasser oder anderen Flüssigkeiten benutzt. Infolge elektrostatischer Wechselwirkung bilden sich im Harzbett solcher Mischungen Verklumpungen, Hohlräume und Kanäle. Das Volumen der Mischung wird dadurch wesentlich größer als die Summe der Volumina der Einzelbestandteile, und die Austauschfähigkeit sowie die Möglichkeit zur Regeneration wird stark vermindert. Der Einfluß von Korngröße, Art der austauschenden Gruppen und der umgebenden Flüssigkeit auf die Volumzunahme der Autsauschermischung wird untersucht. Die Volumzunahme beim Mischen ist am größten bei Austauscherharzen in der OH^-- und H^+-Form; sie steigt stark an mit abnehmender Korngröße; sie ist am größten in reinem Wasser und nimmt bei Elektrolytzusatz ab. Wird die Harzmischung längere Zeit kräftig gerührt oder geschüttelt, so verschwindet die Volumzunahme. Das beruht darauf, daß der mechanisch härtere Kationenaustauscher sich beim Schütteln mit Abrieb vom Anionenaustauscher umgibt und dadurch nach außen in Bezug auf die elektrostatischen Eigenschaften wie ein Anionenaustauscher wirkt. Man kann den Kationenaustauscher auch von vornherein mit einer feinen Suspension von Anionenaustauscher behandeln. Beim Mischen mit Anionenaustauscher tritt dann keine Volumzunahme ein. Der dünne anionische Film um den Kationenaustauscher ist außerordentlich abriebfest und hindert die Austauscherwirkung in keiner Weise.
P. Kirchner (Berlin-Dahlem)

8. Textilien und Faserstoffe

c) Textilveredlung

Alexander, W. J. u. *R. D. Kross* (Eastern Res. Div., Rayonier Inc., Whippany, N. J., USA). **Oberflächenaktive Zusätze bei der Viscoseherstellung.** (Ind. Engg. Chem. **51**, 535–538, 1959.)

Mit oberflächenaktiven Substanzen behandelte Zellulosearten wurden zu Viscose verarbeitet, um Vorteile des Zusatzes von solchen oberflächenaktiven Stoffen für die Viscoseherstellung aufzuzeigen. Bedeutende Verbesserungen, wie Verminderung des Kraftaufwandes beim Zerkleinern der Zellulose, eine leichter vor sich gehende Xanthation, wobei eine bessere Filtrierbarkeit erreicht wird, und eine erhöhte Lebensdauer der hergestellten Reifenleinwand, wurden erzielt.

Für die allgemeine Anwendbarkeit muß ein Zusatzstoff mehrere Eigenschaften besitzen, wie Beständigkeit gegen Säure und Alkali, geringe Löslichkeit in Ätzmitteln, und darf keine Anzeichen von Vergiftungserscheinungen in dem Herstellungsprodukt hervorrufen. Einige spezifische oberflächenaktive Substanzen, unter denen ein kationischer, ein anionischer und ein nichtionogener Typus sind, genügen diesen Anforderungen.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Fatt, I. (Div. of Mineral Technol., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Aufklärung der Porenstruktur von gesintertem Glas durch Diffusions- und Widerstandsmessungen.** (J. physic. Chem. **63**, 751–753, 1959.)

Von *Barrer* wurden Diffusionsmessungen in porösen Substanzen zur Untersuchung des Krümmungsfaktors der Medien eingesetzt. Außerdem kann die Krümmung bestimmt werden aus dem

reziproken Verhältnis des spezifischen elektrischen Widerstandes der porösen Substanz, die mit einer leitenden Flüssigkeit gesättigt ist, zum spezifischen elektrischen Widerstand der trockenen porösen Substanz. Beide Methoden führen exakt zu den gleichen Ergebnissen, daß also die Übereinstimmung des 1. Diffusionsgesetzes von *Fick* mit dem *Ohm*schen Gesetz für poröse Körper feststeht. Andererseits ergibt sich bei gesintertem porösen Glas durch Integration der Übergang des 2. *Fick*schen Gesetzes in das erste.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Huhmann-Kotz, I. (Hüttentechn. Vereinigung der Deutschen Glasindustrie, Frankfurt/Main). **Über den Energietransport in Glasschmelzen.** (Glastechn. Ber. **32**, 189–197, 1959.)

Unter Beschränkung auf Wärmeleitung und Wärmestrahlung wird ein Überblick über die einen Transport bewirkenden physikalischen Vorgänge in der Glasschmelze gegeben, wobei die Randzonen des Glases vernachlässigt und nur das „Glasinnere" berücksichtigt wird. Das Zustandekommen einer Strahlungsleitung wird allgemein physikalisch erläutert und die wichtigsten Rechnungsarten zur Berechnung einzelner praktischer Fälle mit allen nötigen Formeln, Tabellen und Diagrammen angegeben. Am Beispiel eines Wirtschaftsglases werden die Strahlungsleitfähigkeit zwischen 1250° und 1450° berechnet und die durch Parametervariationen bedingten Gesetzmäßigkeiten besprochen. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Kleinlein, W. (Forschungsinst. Verfahrenstechnik an der T.H. Aachen). **Das Fließverhalten dispers-plastischer Massen im Walzspalt.** (Forschungsber. des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen Nr. 645. Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen, 1958; 56 Seiten.)

Zur Klärung des technischen Fließverhaltens dispers-plastischer Massen (Kunststoffe) im Walzspalt werden Modellsubstanzen verwendet, z. B. Kreide-Wasser-Mischungen mit 43, 44,5 und 46% Wasser. Es zeigt sich, daß der Fließvorgang durch die besondere Struktur des Zweiphasensystems beeinflußt wird und nicht allein vom Flüssigkeitsgehalt abhängig ist. So gehorchen die Mischungen mit 44,5 und 46 Vol.% Wasser noch der *Navier-Stokes*schen Gleichung und würden einer idealen *Newton*schen Flüssigkeit entsprechen, doch zeigen Vergleiche der Schubkraft- und Druckmessungen, daß der *Newton*sche Reibungsansatz nicht zutrifft. Besonders das Verhalten der 43%igen Mischung deutet auf eine Strukturabhängigkeit des Fließvorganges, und die Meßwerte lassen sich auch durch kein anderes bekanntes Reibungsgesetz beschreiben. Damit werden die Bedenken gegen die allgemeine Gültigkeit der *Navier-Stokes*schen Gleichung für dispers-plastische Massen bestätigt. Eine energetische Betrachtung des Walzvorganges zeigt, daß bei den untersuchten Massen die Erwärmung durch dissipative Effekte gering ist und keinen Einfluß auf die physikalischen Daten der Massen hat, während die entsprechenden Eigenschaften bei Kunststoffen durch Temperatur und äußere Beanspruchung stark beeinflußt werden. Die Versuchsergebnisse lassen hoffen, daß bei richtiger Wahl der Phasen von dispers-plastischen Modellgemischen das Verhalten eines Kunststoffes beschrieben werden kann, falls dessen elastischer Anteil gering ist, was immer dann zutrifft, wenn Füllstoffe eingearbeitet werden müssen oder wenn ein thermoplastischer Kunststoff über dem Erweichungspunkt verarbeitet wird.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

McKinnis, C. L. u. *J. W. Suton* (Glass Res. Lab., Owens-Corning Fiberglass Corp., Newark, O., USA). **Der Glasschmelzprozeß. 1. Eine Theorie über die Natur von Glasschmelzen und über deren Reaktion mit Kieselsäure.** (J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 194–198, 1959.)

Aus fremden Arbeiten über die Kinetik von Silikat—SiO_2-Schmelzen und aus neueren Viskositätsmessungen leiten Verff. eine Theorie der Glasschmelze ab, die sie am schmelzenden Na-Silikat erläutern. Danach besitzt eine Na-Silikatschmelze kurz oberhalb der Schmelztemperatur noch die Struktureigenschaften des Na-Silikatgitters, d. h. durch Alkaliionen getrennte unendliche SiO_4-Ketten. Bei etwas erhöhter Temperatur bewirken die Na-Ionen als 1. Stufe der Umwandlung in den Glaszustand zunächst einen Bruch der Bindungen zwischen Kation (Na) und geladenen O-Ionen, ohne daß die Si—O—Si-Bindungen der unendlichen Ketten merklich gestört würden. Erst bei weiterer Temperatursteigerung tritt die Aufspaltung in endliche Ketten mit einer Dreierkoordination der Si-Endglieder ein. Diese „Degradation" geht bei steigender Temperatur in die „Regeneration" über, wobei sich unter Zusammenschluß der aufgespaltenen Ketten das Netzwerk der Glasschmelze bildet. Für die Reaktion einer Silikatschmelze mit SiO_2 (Glasschmelze) gilt die gleiche Aufeinanderfolge dieser Vorgänge, wobei die Diffusion eines hochbeweglichen Kations (Na) in die Zwischengitterplätze des Quarzes den Vorgang einleitet.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

McKinnis, C. L. u. *J. W. Suton* (Glass Res. Lab., Owens-Corning Fiberglass Corp., Newmark, O., USA). **Der Glasschmelzprozeß. 2. Glasstruktur und der Effekt der „Schmelzgeschichte" auf die Glaseigenschaften.** (J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 250–253, 1959.)

An einem in bestimmter Weise thermisch vorbehandelten Glas vom Typ ER-348 (Borosilikatglas ungenannter Zusammensetzung) werden im Temperaturbereich von 1204°–1482° Viskositätsmessungen durchgeführt, und zwar einmal bei fallender, ein anderes Mal bei steigender Temperatur. Bei letzterer Arbeitsweise ergeben sich höhere Viskositäten als bei ersterer, doch gehen beide Kurven bei hohen Temperaturen ineinander über. In gleicher Weise vorgenommene Messungen der Zugfestigkeiten von Glasfasern ergaben, daß die Zugfestigkeit mit der Schmelztemperatur ansteigt. Diese Ergebnisse werden unter Berücksichtigung der im 1. Teil dieser Arbeitsreihe behandelten Theorie der Glasbildung mit dem jeweiligen Glaszustand, d. h. der „Schmelzgeschichte", in Zusammenhang gebracht. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

Handbuch der Histochemie

in sieben Bänden

Unter Mitarbeit zahlreicher Fachgelehrter
Herausgegeben von Walther Graumann, Göttingen
und Karlheinz Neumann, Köln

Band I

Allgemeine Methodik

1. Halbband. Mit 245 teilweise farbigen Abbildungen, XVII, 697 Seiten gr. 8° 1958, in Leinen gebunden DM 128,—.
Bei Verpflichtung zur Abnahme des Gesamtwerkes DM 115,—.

Band III

Nucleoproteide

2. Halbband. Mit 119 zum Teil farbigen Abbildungen und 14 Tabellen. XII, 324 S. gr. 8° 1959. In Leinen gebunden DM 75,—.
Bei Verpflichtung zur Abnahme des Gesamtwerkes DM 68,—.

Das „Handbuch der Histochemie" hat die Aufgabe, die gewaltige Fülle der Resultate, die bisher von zahllosen Forschern aus fast allen Ländern der Erde erarbeitet wurden, aufzubereiten und dem Benutzer in übersichtlicher Form bereitzustellen. Die Beiträge sind in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt. Um die Erscheinungsweise zu beschleunigen, ist vorgesehen, im Bedarfsfalle in sich geschlossene Teilbände herauszubringen. Es ist ferner geplant, Ergänzungsbände erscheinen zu lassen.

GUSTAV FISCHER VERLAG · STUTTGART

FILED IN STACKS
Z1Mar.ccc.F

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 1 oder
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-Niederrad, Kandelstr. 4.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken. Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Mit der Übergabe des Manuskripts überträgt der Verfasser dem Verlag auch das Recht, die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen seines Beitrages oder eines Teiles desselben nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 zu genehmigen. Diese Genehmigung bezieht sich nur auf die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen in gewerblichen Unternehmen zum innerbetrieblichen Gebrauch. Das Abkommen sieht vor, daß 50% des Reinerlöses zu Gunsten eines Urheberfonds verbucht werden.
Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. Für jedes Photokopierblatt eines Beitrages oder Beitragsteiles aus dieser Zeitschrift ist eine Wertmarke von DM —,30 zu verwenden. Diese Wertmarken sind bei der Inkassostelle für Photokopiergebühren beim Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V., Frankfurt a. M., erhältlich. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 70966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany